

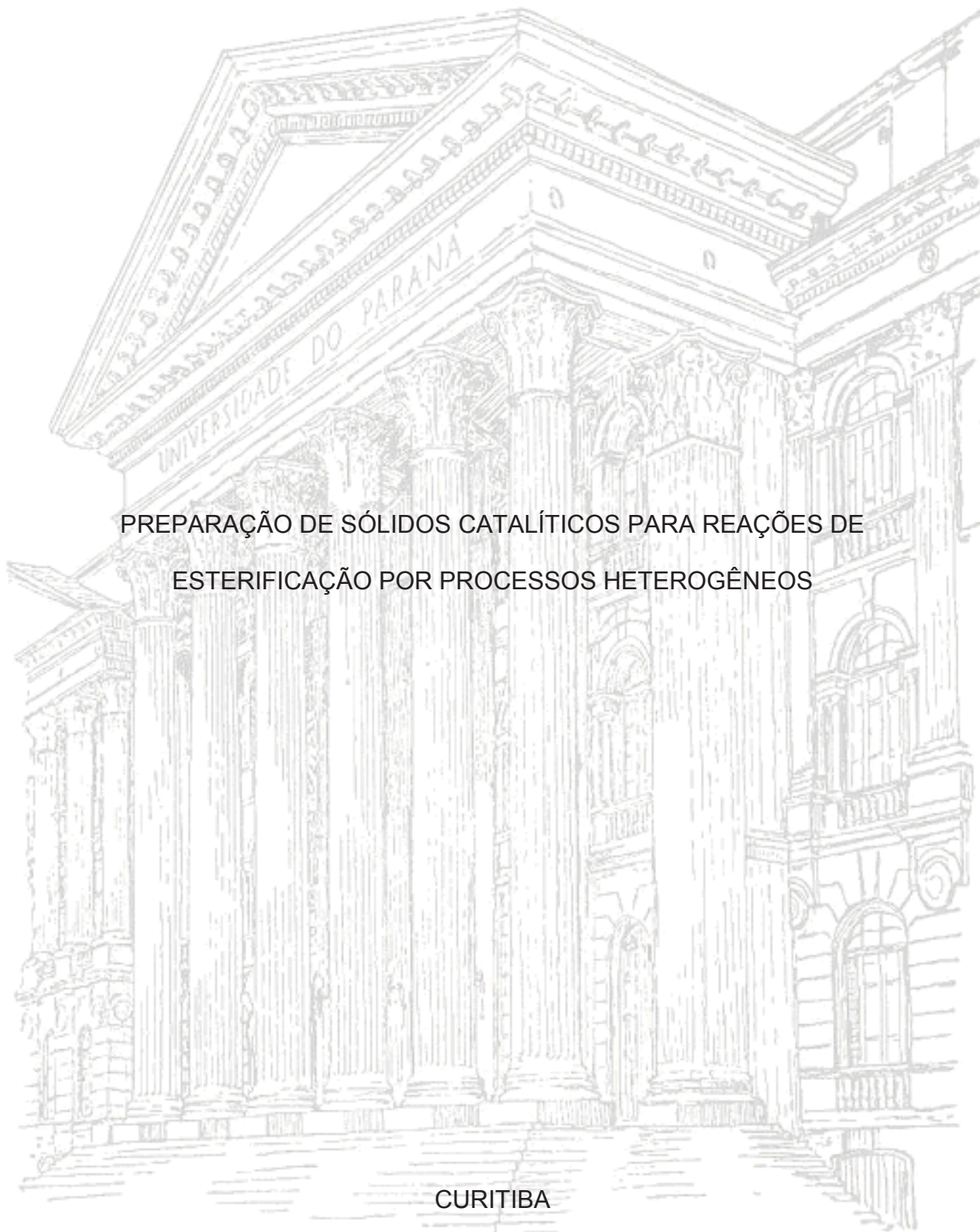
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TAILOR MACHADO PERUZZOLO

PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS CATALÍTICOS PARA REAÇÕES DE
ESTERIFICAÇÃO POR PROCESSOS HETEROGÊNEOS

CURITIBA

2019



TAILOR MACHADO PERUZZOLO

PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS CATALÍTICOS PARA REAÇÕES DE
ESTERIFICAÇÃO POR PROCESSOS HETEROGÊNEOS

Tese de doutorado apresentada no
programa de Pós-Graduação em Química,
no Departamento de Química, no Setor de
Ciências Exatas, da Universidade Federal
do Paraná

Orientadora: Shirley Nakagaki
Coorientador: Luiz Pereira Ramos

CURITIBA

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

P471p

Peruzzolo, Tailor Machado

Preparação de sólidos catalíticos para reações de esterificação por processos heterogêneos [recurso eletrônico] / Tailor Machado Peruzzolo. – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós- Graduação em Química, 2019.

Orientadora: Shirley Nakagaki. Coorientador: Luiz Pereira Ramos.

1. Catálise heterogênea. 2. Esterificação. 3. sílica. 4. Magnetita. 5. Biodiesel. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nakagaki, Shirley. III. Ramos, Luiz Pereira. IV. Título.

CDD: 541.395

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



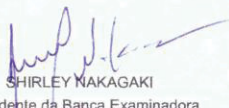
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

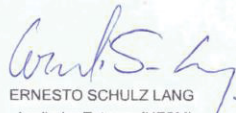
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **TAILOR MACHADO PERUZZOLO** intitulada: **PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS CATALÍTICOS PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO POR PROCESSOS HETEROGÊNEOS**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

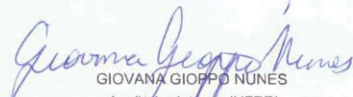
A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Maio de 2019.


SHIRLEY NAKAGAKI
Presidente da Banca Examinadora


ERNESTO SCHULZ LANG
Avaliador Externo (UFSM)


KÁTIA JORGE CIUFFI
Avaliador Externo (UNIFRAN)


GIOVANA GIOPPO NUNES
Avaliador Interno (UFPR)


CLAUDINEY SOARES CORDEIRO
Avaliador Interno (UFPR)

Aos meus queridos pais
Cezar Antônio Peruzzolo & Sandra Mara Machado Peruzzolo
Aos meus queridos irmãos
Quéli Peruzzolo e Dieyson Peruzzolo
A minha amada sobrinha Isadora Peruzzolo Fantinelli
e a amada sobrinha Amanda que está a caminho

Agradecimentos

À Deus por permitir que eu chegasse até aqui, por me amparar durante os obstáculos enfrentados me dando forças para levantar a cabeça e seguir em frente com muita fé e determinação.

Em especial à minha querida orientadora Prof. Dra. Shirley Nakagaki pela oportunidade e confiança depositada em mim para o desenvolvimento deste trabalho, por ser um grande exemplo profissional e pessoal, estando sempre presente e disposta a ajudar, por contribuir de forma objetiva, estusiasmada e ao mesmo tempo preocupada com meu crescimento tanto profissional quanto no pessoal e acima de tudo, por sempre olhar para mim como aluno em desenvolvimento e valorizar meus pontos fortes e fortalecer meus pontos fracos, valorizando principalmente minhas potencialidades e meu carater e não minhas deficiências. Prof. Shirley, minha sincera e profunda gratidão.

Ao professor Dr. Luiz Pereira Ramos pela coorientação, pela sua disposição em ajudar, pelas contribuições e sugestões para o desenvolvimento deste trabalho, pela contribuição nas análises de cromatografia.

Aos profs. Drs. Giovana Gioppo Nunes, Claudiney Soares Cordeiro e Fernando Wypych pelas ótimas contribuições apresentadas no exame de qualificação.

Aos profs. Ernesto Schulz Lang (UFMS), Dra. Kátia Jorge Ciuffi (UNIFRAN), Claudiney Soares Cordeiro (UFPR) e Giovana Gioppo Nunes (UFPR) por terem aceitado participar da banca de defesa desta tese e pelas ótimas sugestões.

À Prof. Dra. Maria Luiza Rocco (UFRJ) por ter gentilmente realizado as análises de XPS.

Ao grande amigo João Stival por estar sempre disposto a ajudar e em especial pela amizade.

A Karen pela amizade, disposição em ajudar sempre que necessário.

A Wilian Mencato pelo convívio, apoio e paciência ao longo de todos esses anos.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa do Laboratório de Bioinorgânica, Everton, Charles, Renaldo, Murilo, Carol e Bianca por estarem sempre dispostos a compartilhar seus conhecimentos e pela amizade.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa do laboratório CEPESQ Juliane, Giuliana Pavanelli, Gustavo Tanobe, Andressa Gonçalves, Vinícios Kothe e André Mazega, pelo convívio diário e pelas contribuições para a realização dos experimentos.

Aos amigos encontrados na UFPR e que sempre deixaram meus dias melhores, em especial ao Nyelson Nonato, Sandro Hanich, Rafael Lima Duarte, Gustavo Rodrigues Gomes, Débora Kochevka, Laíz Dill, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, Guilherme e Carlos Ramos.

Ao grande amigo Ayyappa Kumar, que durante seu período no Brasil como aluno externo deixou uma grande amizade.

Aos amigos de fora da universidade que foram muito importantes pelo suporte emocional e pelos momentos de descontração, em especial a Sandra Manosso, Edilso Neckel e Rosineia Melchiori Ceve.

Ao Deonir Agustini, que além de um grande amigo do tempo de graduação também realizou as análises de microscopia eletrônicas de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e EDS no Centro de Microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná o qual sou muito grato pelas análises.

Ao Prof. Dr. Wido Schreiner do Departamento de Física pelo treinamento e disponibilidade de utilização do difratômetro de raios X (DRX).

A Grazielli da Rocha pelas análises de FTIR e DRIFT.

A todos os alunos, técnicos e professores da universidade pela amizade e convivência. Aos professores e funcionários do departamento de química.

Aos órgãos de fomento CNPq, Capes, UFPR, Departamento de Química pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos concedida para a realização deste trabalho.

Ao meu pai Cezar Antônio Peruzzolo e minha mãe Sandra Mara Machado Peruzzolo por toda a dedicação e por terem me ensinado a lutar pelos meus sonhos e nunca desistir perante os obstáculos.

Aos meus queridos irmãos Dieyson e Quéli por sempre estarem presentes em minha vida tornando meus dias mais felizes. À minha querida sobrinha e afilhada Izadora que desde criança já é uma apreciadora dos estudos e a minha sobrinha que está a caminho e pela qual já tenho um amor enorme.

A toda minha família, as minhas tias que de longe acompanharam apreensivas todos esses anos de dedicação e em especial ao meu avô Lory Machado que aos seus 91 anos demonstra todo seu amor e admiração em seus sábios conselhos e suas prazerosas conversas.

A todos, meu meu muito obrigado.

“Talvez não tenha conseguido fazer o meu melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes.”

(Marthin Luther King)

RESUMO

Compostos de tungstênio foram impregnados em suportes de sílica mesoporosa comercial (Cariact Q15). Foi utilizado como precursor de tungstênio o *para*-tungstato de amônio di-hidratado (APT) por meio da impregnação aquosa. O material obtido foi calcinado a 600 °C por 8 h (sólido denominado **Q15W-180**). As reações utilizando este sólido como catalisador em fase heterogênea foram realizadas em reator autoclave (Parr®) e também em reator solvotérmico ambos de 50 mL, utilizando como reagentes o ácido palmítico e o metanol. Os resultados de conversão do ácido ao respectivo éster foram de aproximadamente 82%. Na expectativa de se obter um sólido catalítico utilizando um precursor de tungstênio mais barato, utilizou-se o sal de tungstato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) obtendo o sólido **Q15W-123** e os valores de conversão foram de 50,8%. Porém, foi observado que o sólido perdeu sua resistência mecânica sob as condições experimentais empregadas nas reações catalíticas. Como alternativa, fez-se a síntese dos ácidos tungsticos mono e di-hidratado ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $n=2$ e 3 respectivamente) como reagentes precursores de tungstênio, com os quais foram preparados os sólidos denominados **Q15W-183** e **Q15W-245**, que foram caracterizados por meio das técnicas de TEM, MEV, DRX, ICP-OES e BET. Os sólidos preparados apresentaram resultados catalíticos promissores na reação de esterificação investigada (em média 80,55% de conversão) e, principalmente grande estabilidade, possibilitando estudos de recuperação e reuso. Nesses estudos observou-se reprodutibilidade razoável dos resultados de conversão até pelo menos o quarto ciclo de uso, após a ativação do sólido catalítico via calcinação a 600 °C por 1 h. Esses resultados abriram a possibilidade de idealização de um sistema catalítico em fluxo. Além disso, nesse trabalho, outro sólido foi investigado como catalisador na mesma reação, a magnetita, visto que este material apresenta a vantagem da fácil recuperação somente com o auxílio de um campo magnético externo. As reações foram realizadas em pequena escala em sistema solvotérmico de 2 mL com conversão de aproximadamente 64%. Com o aumento de escala em reator autoclave (Parr®) de 50 mL nas mesmas condições do sistema solvotérmico o resultado obtido não foi reprodutível, ficando na faixa de aproximadamente 44% em teor de ésteres. As condições de reação foram otimizadas utilizando o sólido magnético (Mag) como catalisador por meio das investigações e avaliações estatísticas em reator autoclave (Parr®) de 50 mL. Para tanto, fez-se um planejamento fatorial 2^3 avaliando a interação entre a temperatura de reação (°C), quantidade de catalisador (%) em reação a massa de ácido graxo e o tempo de reação (h) tendo como resposta o ganho catalítico. Os dados foram avaliados utilizando o software Statística® tendo como resposta o ganho catalítico, sendo os melhores resultados observados nas reações com menor tempo, maior quantidade de catalisador e temperaturas mais brandas. Após efetuou-se alguns testes com condições extrapoladas para avaliar se realmente os resultados condiziam com o modelo utilizado. Observou-se respostas satisfatórias: nas reações do ácido palmítico com metanol a 160 °C por 2 h e com o aumento gradativo da quantidade de catalisador de 1% para 10% e 20%, houve um acréscimo do ganho catalítico de 1,2% para 6,95% e por fim para 14,29%, consecutivamente, condizendo com a tendência estatística proposta pelo modelo.

Palavras-chave: Catalise heterogênea, esterificação, tungstênio, sílica, magnetita, biodiesel.

ABSTRACT

Tungsten compounds were impregnated in commercial mesoporous silica support (Cariact Q15) by aqueous impregnation method. It was used ammonium *para*-tungstate dihydrate (APT) as tungsten precursor reagent. The material obtained was calcined at 600 °C for 8 h (resulted solid named by **Q15W-180**). Preliminary catalytic esterification reactions using this solid as a catalyst in a heterogeneous phase were carried out in an autoclave reactor (Parr®) and also in a 50 mL solvothermal reactor using palmitic acid and methanol as reagents. The conversion results of the acid to the respective ester were approximately 82%. Expecting to obtain a catalytic solid using a cheaper tungsten precursor, sodium tungstate salt dihydrate ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was used to prepare the solid **Q15W-123** and the conversion values obtained in the esterification reaction using this catalyst were about 50.8%. However, it was observed that the solid has lost its resistance under the catalytic reaction conditions. Alternatively, the tungstic acid mono and dihydrate ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $n = 2$ and 3 respectively) were synthesized and used as tungsten precursor reagent to prepare the catalytic solids named as **Q15W-183** and **Q15W-245** respectively, which were characterized by TEM, SEM, XRD, ICP-OES and BET. The prepared solids presented promising catalytic results on esterification reaction investigated (on average 80.55% conversion) and, mainly, great stability, allowing for recovery and reuse studies. In these studies, reasonable reproducibility of conversion results was observed up to at least the fourth cycle of use after catalytic solid activation via calcination at 600 °C for 1 h. These results opened the possibility of idealization of a catalytic system in flux. Moreover, in this work, another solid was investigated as a catalyst in the same reaction, magnetite (Mag), since this material has the advantage of easy recovery only with the aid of an external magnetic field. The reactions were performed on a small scale in a 2 mL solvothermal system presenting approximately 64% conversion. With the scale increase in a 50 mL autoclave reactor (Parr®) under the same conditions of the solvothermal system, the result was not reproducible, being in the range of approximately 44% in ester content. The reaction conditions were optimized using the magnetic solid (**Mag**) as a catalyst through investigations and statistical evaluations in a 50 mL autoclave reactor (Parr®). For this, a factorial design 2^3 was made, evaluating the interaction between the reaction temperature (°C), amount of catalyst (%) in reaction to the fatty acid mass and the reaction time (h) having as response the catalytic gain. The results were evaluated using the Statistica® software with the catalytic gain as the response. The best results were observed in the reactions with shorter time, higher amount of catalyst and milder temperatures. After some tests with extrapolated conditions were performed to evaluate if the results really matched the model used. Satisfactory responses were observed: in the reactions of palmitic acid with methanol at 160 °C for 2 h and with the gradual increase in the amount of catalyst from 1% to 10% and 20%, there was an increase of catalytic gain from 1.2% to 6.95% and finally to 14.29%, consecutively, in line with the statistical trend proposed by the model.

Keywords: heterogeneous catalysis, esterification, tungsten, silica, magnetite, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da equação global para a reação de transesterificação de um mol de triacilglicerol com um mol de um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido ou básico, gerando como produto três mols do éster alquílico e como subproduto um mol de glicerol.....	31
Figura 2: Esquema da equação global para a reação de esterificação de um mol de ácido graxo com um mol de um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido, gerando como produto um mol do éster alquílico e como subproduto um mol de água.....	32
Figura 3: Proposta de um esquema para a reação de esterificação utilizando um catalisador ácido em meio homogêneo (Adaptado das referências 27 e 31	33
Figura 4: Esquema representativo da protonação do grupo de carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted -Lowry em meio heterogêneo [33].	34
Figura 5: Esquema representativo da interação ácido-base entre o grupo carbonila e o sítio ácido de um catalisador de Lewis. “L” representa um sítio ácido de Lewis presente no catalisador (representado pela figura em cinza) [33].	34
Figura 6: Interação ácido-base entre o álcool utilizando como reagente de transesterificação e o sítio básico de um catalisador de Lewis. “B” representa um sítio básico de Lewis presente no catalisador (representado pela figura em cinza) [33].	35
Figura 7: Mecanismo proposto para uma reação de esterificação em meio heterogêneo catalisado por ácido de Lewis. “L” representa o sítio ácido de Lewis presente no catalisador (representado pela figura em cinza) e “R” representa a cadeia carbônica do ácido graxo.....	35
Figura 8: Classificação dos materiais porosos de acordo com o tamanho de poro [40].	38
Figura 9: Tetraedro de silício, unidade básica. Adaptado da referência 39.....	38
Figura 10: Estrutura de sílica no plano, com a superfície não hidratada e com a superfície hidratada [38,43].	39

Figura 11: Proposta de equilíbrio químico de espécies de tungstato formadas em meio aquoso quando uma solução contendo íons WO_4^{2-} é acidificada [44,49].	41
Figura 12: Representação esquemática da formação da espécie $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a partir do precursor neutro $[\text{H}_2\text{WO}_4]^0$. (a) Expansão da coordenação; (b) condensação e hidrólise para formação do composto $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (c) representação da estrutura do sólido lamelar $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na forma de pó amarelo. Figura adaptada das referências 45,53,54.	42
Figura 13: Representação da estrutura cristalina do óxido de tungstênio hidratado, onde na representação a) os átomos de oxigênio denominados de O_c , O_b , O_t e O_i respectivamente representam os átomos de oxigênio de moléculas de água coordenadas, ligação de oxigênio, oxigênio terminal e oxigênio em água interlamelar. As denominações $\text{C-H}_2\text{O}$ e $\text{I-H}_2\text{O}$ denotam moléculas de água coordenadas e água interlamelares; (b) rede de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água do composto e (c) representação das camadas de óxido de tungstênio octaédrico. em todas as figuras os prótons são mostrados em vermelho, o oxigênio em azul, o íon tungstênio (VI) em branco e a espécie WO_6 como um octaédrico em cinza [55].	42
Figura 14: Imagem (a) do pó de ácido tungstístico dihidratado $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) imagem de MEV do ácido tungstístico di-hidratado [44].	43
Figura 15: Transformação reconstrutiva do WO_3 ortorrômbico $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (a) em hexagonal WO_3 (b) e em seguida no estado monoclinico WO_3 (c) Adaptado das referências 54 e 55.	44
Figura 16: Representação da estrutura cristalina (a) do sólido $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que apresenta moléculas de água em sua estrutura formando um composto lamelar; (b) sólido de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido pela leve desidratação do composto representado em (a) a 120 °C; (c) sólido de WO_3 hexagonal obtido pelo aquecimento do sólido $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ de 270 °C para 350 °C [49]; (d) estrutura perovskita tipo ReO_3 obtida pelo aquecimento das amostras representada em (a) e em (b) por aproximadamente 350 °C e (c) sólido de WO_3 monoclinico termodinamicamente estável obtido pelo aquecimento das amostras representadas em (a) e em (d) acima de 400 °C [62].	46

Figura 17: Célula unitária de magnetita indicando sítios tetraedros do Fe^{3+} (a) e octaedro do Fe^{2+} e Fe^{3+} (b) da estrutura cristalina do tipo espinélio invertido, típica dos óxidos de magnetita e maghemita (adaptado da referência 82).	50
Figura 18: Sistema solvotérmico de 50 mL utilizado nos testes de avaliação da atividade catalítica nas reações de esterificação em pequena escala.	60
Figura 19: Sistema de aquecimento do reator solvotérmico utilizado nas reações de esterificação.	61
Figura 20: Modelo de Reator autoclave (Parr®) de 50 mL utilizado para as reações catalíticas de esterificação.....	62
Figura 21: Partículas de sílica mesoporosa Q15.....	65
Figura 22: Histograma do tamanho das partículas de sílica mesoporosa Q15.	66
Figura 23: (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os sólidos de esferas de sílica mesoporosa Q15 e (b) curva de distribuição de tamanho de poros calculada por NLDFT da sílica mesoporosa Q15.	67
Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica mesoporosa Q15.....	67
Figura 25: Imagens de MEV com análise de EDS do sólido Q15 puro: (a) campo claro (b) campo escuro.	68
Figura 26: Imagem da sílica mesoporosa Q15 pura por SAED não apresentando pontos de luz intensos, indicando que o sólido é amorfo e puro.	68
Figura 27: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sílica mesoporosa Q15. A imagem mostra a parte interna da partícula esférica que foi cortada ao meio e fixada no porta amostra com uma fita de carbono.	69
Figura 28: Imagens do sólido de ácido tungústico obtido pelo método de Nogueira [36]. (a) Produto obtido da síntese; (b) processo de lavagem e centrifugação; (c) processo de secagem; (d) produto triturado em partículas menores e (e) sólido de ácido tungústico calcinado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 8 h.....	70
Figura 29: Espectro vibracional na região do infravermelho dos sólidos de ácido tungústico mono-hidratado (W-122 , linha vermelha) e di-hidratado (W-148 , linha preta) preparados nesse trabalho.	71

Figura 30: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido tunguístico mono-hidratado (W-122 , linha vermelha) e di-hidratado (W-148 , linha preta), evidenciando as bandas entre 900 e 1100 cm ⁻¹	72
Figura 31: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido tunguístico mono-hidratado (W-122) (linha vermelha) e di-hidratado (W-148) (linha preta) após calcinados a 600 °C por 8 horas.....	73
Figura 32: Difratoograma de raios X de pó do sólido de ácido tunguístico mono-hidratado (W-122 , linha preta) e os correspondentes Cards de comparação: JPDS Card 18-1418 ácido tunguístico mono-hidratado (linha vermelha) e ácido tunguístico di-hidratado JPDS Card 18-1420 (linha azul) [52,90].....	74
Figura 33: Difratoograma de raios X de pó do sólido de ácido tunguístico di-hidratado (W-148 , linha preta) e os correspondentes Cards de comparação: JPDS Card 18-1418 (ácido tunguístico mono-hidratado (linha vermelha) e ácido tunguístico di-hidratado JPDS Card 18-1420 (linha azul) [52,90].....	75
Figura 34: (A) Difratoograma de raios X de pó dos óxidos de tungstênio resultantes da calcinação dos sólidos de ácido tunguístico di-hidratado (W-148 , linha preta) e do ácido tunguístico mono-hidratado (W-122 , linha azul) (calcinação a 600 °C por 6 horas). O difratograma em vermelho corresponde ao Card JPDS 43-1035 referente ao sólido WO ₃ monoclinico [45,48,89]. (B) ampliação da região de valores de ângulo entre 23 e 25.....	75
Figura 35: Curvas termogravimétricas e de primeira derivada do ácido tunguístico di-hidratado (W-148).	76
Figura 36: Imagens fotográficas das diferentes tentativas de impregnação dos compostos de tungstênio (Na ₂ WO ₄ •2H ₂ O, (NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ e WO ₃ •nH ₂ O), nas partículas de sílica mesoporosa esférica comercial Q15, após calcinação a 600 °C por 8 h: (a) Sílica Q15 pura, (b) Q15W-123 , (c) Q15W-180 , (d) Q15W-183 e similar Q15W-245 (e) Q15W-157 e por fim f) esferas de vidro puras e g) VW-376	77
Figura 37: Difratoograma de raios X de pó para os sólidos pulverizados de: a) esferas de vidro puras, b) Q15 pura, c) Q15W-123 , d) Q15W-180 , e) Q15W-183 , f) Q15W-245 g) VW-376 e h) WO ₃ obtido do W-122 calcinado (600 °C, 8 h) e a comparação com os respectivos Cards JCPDS: i) 43-1035 do WO ₃ monoclinico, j) 20-1324 do WO ₃ ortorrômbico, k) Card 71-0070 WO _{2,92} (sólido	

do óxido contendo W^{6+} e W^{5+}) e l) Card 36-0103 do $WO_{2,72}$ (sólido do óxido contendo W^{6+} e W^{5+}) 80

Figura 38: Espectros de XPS para os sólidos suporte contendo tungstênio, sendo a) WO_3 proveniente da calcinação do ácido tungústico (**W-122**) a 600 °C por 6 h; b) **W-122**, c) **Q15W-180**, d) **Q15W-245** e e) **VW-376**. A linha preta contínua representa os valores experimentais de energia de ligação obtidos na análise para as espécies de oxigênio, a linha azul pontilhada representa os valores teóricos de energia de ligação obtidos pelo tratamento matemático e as linhas pretas pontilhadas representam os valores dos picos decompostos para as espécies de oxigênio presentes no sólido. 84

Figura 39: Espectros de XPS para os sólidos suporte contendo tungstênio, sendo a) WO_3 proveniente da calcinação do ácido tungústico (**W-122**) a 600 °C por 6 h; b) **W-122**; c) **Q15W-180**; d) **Q15W-245** e e) **W-376**. A linha preta contínua representa os valores reais de energia de ligação obtidos na análise para espécies de W, a linha azul pontilhada representa os valores de energia de ligação após o tratamento matemático para decomposição dos picos e as linhas pretas pontilhadas representam os valores decompostos para cada espécie de W presente no sólido. 86

Figura 40: Espectro vibracional na região do infravermelho de alguns dos sólidos preparados nesse trabalho resultantes da impregnação de compostos de tungstênio em sílica mesoporosa Q15. (a) Q15 pura, (b) **Q15W-145**, (c) WO_3 resultante da calcinação do sólido **W-122** a 600 °C por 8 h, (d) **Q15W-180**, (e) **Q15W-183** e (f) **W-148** calcinado a 600 °C por 8 h. 90

Figura 41: Espectro vibracional na região do infravermelho com ênfase na região entre 1200 e 400 cm^{-1} do ácido tungústico mono-hidratado (**W-122**) após calcinado a 600 °C por 8 h (ampliação do espectro c da figura 18). 91

Figura 42: Espectros eletrônicos na região UVVIS de amostra sólida para os compostos de sílica Q15 e de tungstênio. (a) Q15 pura, (b) Na_2WO_4 , (c) $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$, (d) **Q15W-183**, (e) **W-148** e (f) WO_3 resultante da calcinação do sólido de ácido tungústico di-hidratado (**W-148**) a 600 °C por 8 h. 93

Figura 43: Imagem de MEV sendo (a) e (b) na região da borda da partícula do sólido **Q15W-180**, (c) e (d) do centro do sólido **Q15W-180** e (e) do centro da sílica Q15 pura. 94

Figura 44: Imagem de MEV sendo (a) e (b) na região da borda da partícula do sólido Q15W-180, (c) e (d) do centro do sólido Q15W-183 e (e) do centro da sílica Q15 pura.	95
Figura 45: Imagens de MEV com análise de EDS dos sólidos: (a) Q15W-180 e (b) Q15W-183	96
Figura 46: Imagens de MEV do sólido Q15W-245 representando os locais de análise de EDS pontual.	97
Figura 47: Imagens do mapeamento da distribuição dos elementos químicos presentes na composição do sólido Q15W-245 : (a) região da amostra mapeada, (b) átomos tungstênio representado na cor amarela em contraste com os átomos de silício na cor lilás e oxigênio na cor azul claro (c) átomos de tungstênio representados na cor amarela em contraste com os átomos de silício em verde e oxigênio em azul.....	98
Figura 48: Imagens de MEV do sólido Q15W-245 com análise pontual de EDS em diferentes pontos da camada externa das partículas esféricas.....	99
Figura 49: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do sólido Q15W-180 (a) em campo claro e (b) em campo escuro e do sólido Q15W-183 (c) em campo claro e (d) em campo escuro e para o sólido Q15 puro (e) campo claro e (f) campo escuro.	100
Figura 50: Imagem de SAED (a) da sílica Q15 pura indicando que o sólido é amorfo e puro e (b) do sólido Q15W-245 indicando que a amostra passou a apresentar um perfil cristalino devido a presença de compostos de tungstênio no sólido.	101
Figura 51: (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para o sólido Q15W-180 e (b) curva de distribuição de tamanho de poros calculada por NLDFT do sólido Q15W-180	102
Figura 52: (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para o sólido Q15W-183 e (b) curva de distribuição de tamanho de poros calculada por NLDFT..	102
Figura 53: Representação de algumas possibilidades de ligação entre a superfície de sólido de sílica contendo espécies de tungstênio e a piridina: (a) formando ligação de hidrogênio, (b) formando o íon piridínio via transferência do próton dos grupos hidroxila de superfície e (c) se coordenando a um sítio ácido de Lewis.....	105

Figura 54: Espectro de DRIFT com sólidos catalíticos tendo em sua superfície adsorção de vapor de piridina, sendo as esferas de vidro (verde), VW-376 (azul), Q15W-245 (vermelho), Q15 pura (rosa) e Q15W-180 (preto).	107
Figura 55: Proposta de modelos ilustrativos para representar a estrutura do sólido catalítico tendo como suporte a sílica mesoporosa e a impregnação de compostos de tungstênio representando possíveis estados de oxidação para os óxidos de tungstênio. Adaptado da referência 65.	109
Figura 56: Representação esquemática do modelo de uma estrutura esquemática de um óxido binário entre o óxido de silício (majoritário) e os óxido de tungstênio (minoritário), sendo em a) formados pelo óxido de tungstênio no estado de oxidação 5+ (WO_{3-x}) e b) formado pelo óxido de tungstênio no estado de oxidação 6+ (WO_3) (Fonte: Autor).	110
Figura 57: Curvas termogravimétricas e de primeira derivada das amostras a) Q15W-180 b) Q15W-245	111
Figura 58: Resultados de porcentagem de conversão do ácido palmítico em éster palmitato de metila utilizando como catalisador diferentes sólidos. Condições de reação: Reator autoclave (Parr®) 50 mL a 120 °C; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação sob agitação mecânica vigorosa. Meios de impregnação dos sólidos: Paratungstato de amônio em água (sólido Q15W-180), tungstato de sódio di-hidratado em água (sólido Q15W-123), ácido tunguístico mono-hidratado em água (sólido Q15W-145), ácido tunguístico di-hidratado em água (sólido Q15W-157) e em amônia aquosa (sólidos Q15W-183 e Q15W-245) e os respectivos controles utilizando a sílica Q15 pura, o ácido tunguístico obtido da calcinação do ácido W-122 , das esferas de vidro (sem tungstênio) e por fim na ausência de qualquer catalisador.	113
Figura 59: Resultado catalíticos de reuso dos sólidos Q15W-180, Q15W-183 e Q15W-245. Condições de reação: Reator autoclave (Parr®) 50 mL a 120 °C; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação sob agitação mecânica vigorosa.	117
Figura 60: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando os sólidos Q15W-180 e Q15W-245 como catalisadores no sistema solvotérmico por até 4 ciclos investigados, tendo a reativação dos catalisadores por calcinação a 600 °C por 8 horas. Condições	

de reação: Reator solvotérmico de 50 mL a 120 °C em banho de óleo; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação sob agitação magnética. 119

Figura 61: Desempenho catalítico dos sólidos **Q15W-180** e **Q15W-183** e **Q15W-245** após 4 ciclos de uso frente a esterificação do ácido palmítico com metanol em Reator autoclave (Parr®) e solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h sendo os catalisadores reativados por calcinação a 600 °C por 08 horas. 121

Figura 62: Desempenho catalítico dos sólidos **Q15W-180** e **Q15W-183** e **Q15W-245** após 4 ciclos de uso frente a esterificação do ácido palmítico com metanol em reator autoclave (Parr®) e solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h sendo os catalisadores reativados por calcinação a **600 °C** por 01 h. 122

Figura 63: Resultados da cinética de reação de esterificação do ácido palmítico na conversão em palmitato de metila utilizando como catalisador o sólido **Q15W-245**. Condições de reação: razão molar metanol/ácido palmítico 12:01, 10% de catalisador em relação a massa do ácido, 120 °C em reator autoclave (Parr®). A linha e os pontos em preto representam os resultados de conversão do ácido palmítico em ésteres nas reações contendo o catalisador **Q15W-245** e a linha e os pontos em vermelho são correspondentes aos resultados de conversão do ácido palmíticos ésteres nas reações tendo como catalisador somente a sílica mesoporosa Q15 pura (reação controle). 124

Figura 64: Difratoograma de raios X de pó para o sólido **Q15W-183** antes e após uso em reação de esterificação. Para comparação, também é apresentado o Card referente ao padrão de difração do sólido WO₃. 127

Figura 65: Imagens de MEV com análise de EDS dos sólidos: (a) **Q15W-180**, (b) **Q15W-180** antes da utilização na reação catalítica e após utilização (b) e (d). As análises (b) e (d) foram feitas com os sólidos recuperados após o primeiro uso, lavados com etanol e calcinados a 600 °C por 8 h. 128

Figura 66: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido **Q15W-183** e **Q15W-145** após reuso e do sólido **Q15W-245** sem utilização em catálise. 129

Figura 67: Espectros eletrônicos na região UVVIS de sólido realizado no catalisador Q15W-183 antes (linha vermelhas) e após reuso (linha preta) em reações de esterificação.	130
Figura 68: Sistema solvotérmico utilizado nos testes de avaliação da atividade catalítica nas reações de esterificação em pequena escala.	137
Figura 69: Sistema de aquecimento do reator solvotérmico utilizado nas reações de esterificação pequena escala.	138
Figura 70: Modelo de Reator Parr® de 50mL utilizado nessa parte da tese.	139
Figura 71: Imagem das soluções de reação depois de retirado do reator Parr®: (a) partículas dispersas em solução de etanol e (b) partículas atraídas por um campo magnético externo.	141
Figura 72: Imagens do sólido de magnetita obtido pelo método de co-precipitação em maior escala. (a) Aglomerados de Mag ; (b) produto seco em estufa a 90 °C; (c) magnetita triturada em partículas menores.	144
Figura 73: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido de magnetita preparada em maior escala.	145
Figura 74: Difratoograma de raios X de pó para o sólido de magnetita preparado em maior escala.	146
Figura 75: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sólido Mag obtido em diferentes magnificações: a) 500x; b) 5000x; c) 25000x d) 50000x.	147
Figura 76: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a e c) campo escuro (b e d) e campo claro do sólido magnetita (Mag).	148
Figura 77: Placa de CCD com corrida do padrão interno de éster palmítico (à esquerda), ácido palmítico comercial (no centro) e reação de esterificação do ácido palmítico com metanol (à direita) em reator Parr® de 50 mL a 120 °C por 6 h e 10% de catalisador Mag levando ao único produto palmitato de metila.	151
Figura 78: Gráficos de Pareto para os principais fatores e interações obtidos com as reações de esterificação do ácido palmítico e metanol (valores de efeito padronizados).	154
Figura 79: Gráfico de superfície de resposta e curva de contorno que correlacionam a interação entre a concentração de catalisador (%) e a temperatura (t) com o ganho catalítico (%) e fixando-se o tempo de reação (h)	

na condição média para as reações de esterificação metílica com ácido palmítico e metanol na presença de Mag	156
Figura 80: Gráfico de superfície de resposta e curva de contorno que correlacionam a interação entre a concentração de catalisador (%) e o tempo de reação (h) com o ganho catalítico (%) e fixando-se a temperatura (°C) na condição média para as reações de esterificação metílica com ácido palmítico e metanol na presença de Mag	156
Figura 81: Gráfico de superfície de resposta e curva de contorno que correlacionam a interação entre o tempo de reação (h) e a temperatura (°C) com o ganho catalítico (%) e fixando-se a quantidade de catalisador (%) na condição média para as reações de esterificação metílica com ácido palmítico e metanol na presença de Mag	157
Figura 82: Gráfico da interação e correlação entre os fatores investigados mediante estatística do ganho catalítico das reações catalíticas empregando o solido Mag como resposta.	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados.....	53
Tabela 2: Equipamentos em geral.	54
Tabela 3: Bandas vibracionais e atribuição FTIR esperadas para os sólidos de ácidos tunguísticos preparados nesse trabalho ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [38,45].....	70
Tabela 4: Resumo das condições de obtenção dos sólidos resultantes da impregnação de compostos de tungstênio na sílica Q15.	78
Tabela 5: Dados de XPS para o O1s.....	83
Tabela 6: Resultados de XPS para o O1s e W4f para os compostos preparados.	85
Tabela 7: Resultados da caracterização da composição dos elementos por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) para os sólidos baseados na impregnação de tungstênio em sílica mesoporosa e tratamento térmico (Q15W-180 e Q15W-245) e esferas de vidro (VW-376) além do sólido de ácido tunguístico mono hidratado (W-122) e ácido tunguístico mono hidratado após processo de calcinação a 600 °C por 6 h (WO₃).	88
Tabela 8: Resultados do teor de W (%) para a análise de MEV/EDS em diferentes pontos de diferentes partículas do sólido Q15W-245	97
Tabela 9: Condições gerais para a preparação dos sólidos preparados por impregnação de compostos de tungstênio em sílica Q15 e vidro e resultados das análises texturais.....	104
Tabela 10: Razão dos sítios ácidos de Brønsted/Lewis (B/L) calculado par os sólidos preparados baseando-se na análise de DRIFTS após adsorção com piridina. (B_{área} =1448 cm^{-1} ; L_{área} =1540 cm^{-1}).	108
Tabela 11: Valores de conversão das reações de esterificação (%) pelas técnicas de titulação ácido base e por cromatografia gasosa.	126
Tabela 12: Relação entre as condições e produtos utilizados nas reações catalíticas de esterificação de ácido palmítico por metanol catalisada pelo sólido Mag, utilizando reator Parr® de 50 mL.	139
Tabela 13: Relação entre as massas dos produtos utilizados nas reações de esterificação em cada reator Parr®.....	140
Tabela 14: Condições utilizadas para o planejamento fatorial nas reações de esterificação em reator Parr® de 50 mL utilizando como catalisador Mag.....	141

Tabela 15: Relação entre as condições bem como a combinação destes fatores utilizados para o planejamento fatorial nas reações de esterificação em reator Parr® de 50 mL utilizando como catalisador Mag.	142
Tabela 16: Valores de porcentagem de conversão calculados para as reações não catalíticas do ácido palmítico com metanol realizadas em reator autoclave (Parr®) de 50 mL.	152
Tabela 17: Resultados de porcentagem de Conversões e ganho catalítico das reações de esterificação do ácido palmítico e metanol realizadas em reator autoclave (Parr®) 50mL catalisadas por Mag.	152
Tabela 18: Análise de variância (ANOVA) para os dados experimentais da reação de esterificação metílica do ácido palmítico em presença de Mag.....	155

ABREVIATURAS UTILIZADAS

AOCS: American Oil Chemists' Society

APT: *Para*-tungstato de amônio

BET: Brunauer – Emmett – Teller

CCD: Cromatografia de camada delgada

CLP: Controlador lógico programável

CS: Cisalhamento por cristal

D_p: Diâmetro de poro

DRIFTS: Infravermelho em célula de Refletância Difusa

DRX: Difractometria de raios X

DTA: Análise térmica diferencial

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva

EDX: Espectrometria de energia dispersiva de raios X

FTIR: Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier

GC-FID: Cromatografia de fase gasosa com detector de ionização de chama

HOMO: Highest occupied molecular orbital

ICP-OES: Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemisteosty

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards – banco de dados de DRX

LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital

Mag: Magnetita

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

NLDFT: Density Funtional Theory Methods for Pore Structure Characterization

SAED: Difração de elétrons em área selecionada

S_{BET}: Área superficial específica em m² g⁻¹

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

TGA: Análise termogravimétrica

UVVIS: Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta e Visível

V_p : Volume de poro em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

XPS: Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

XPS: Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	28
I.1 Catálise	28
I.2 Biodiesel.....	29
I.3 Reações de esterificação e transesterificação	31
I.4 suportes inorgânicos para a preparação de catalisadores sólidos	36
I.4.1 Sílica.....	37
I.5 Compostos catalíticos baseados em tungstênio	39
I.6. Compostos catalíticos baseados em partículas magnéticas (Fe_3O_4)	49
II. OBJETIVOS	52
II.1 Geral.....	52
II.2 Objetivos Específicos	52
III. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS EM TODOS OS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	53
III.1 Reagentes e solventes	53
III.2 Sólidos suporte.....	53
III.3 Equipamentos de pequeno porte	54
III.4 Equipamentos e métodos de caracterização.....	54
CAPÍTULO 1: IMOBILIZAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS DE TUNGSTÊNIO EM MATRIZ DE SÍLICA MESOPOROSA COMERCIAL E ESFERAS DE VIDRO E USO CATALÍTICO	57
1.1 Procedimentos experimentais	55
1.1.1 Síntese do ácido tungstístico mono e di-hidratado ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).....	55
1.1.2 Preparação dos sólidos catalíticos baseados em compostos de tungstênio impregnados em diferentes sólidos suporte	56
1.1.3 Determinação da acidez dos sólidos pelo ensaio de adsorção de piridina e posteriormente análise por infravermelho em célula de refletância (DRIFT).....	58
1.1.4 Determinação do teor de tungstênio utilizando a técnica de ICP-OES	59
1.1.5 Reações catalíticas de esterificação	59
1.1.6 Caracterização dos produtos de reação.....	63
1.1.7 Avaliação cinética da reação catalítica.....	64

1.2. Resultados e discussão.....	65
1.2.1 Caracterização da sílica esférica mesoporosa comercial Cariat Q15.....	65
1.2.2 Preparação e caracterização dos ácidos tungstícos ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).....	69
1.2.3 Caracterização de diferentes sólidos resultantes da impregnação de sílica mesoporosa com diferentes compostos de tungstênio	76
1.2.4 Investigação da atividade catalítica dos sólidos em reações de esterificação	111
1.2.5 Análise de alguns sólidos catalíticos após reuso	126
1.3. Considerações finais	130
CAPÍTULO 2: PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS CATALÍTICOS BASEADOS EM MAGNETITA.....	135
2.1 Materiais e métodos	136
2.1.1 Preparação das partículas magnéticas de magnetita (Mag)	136
2.1.2 Aumento de escala para preparação das partículas magnéticas de magnetita (Mag)	136
2.1.3 Testes catalíticos de esterificação.....	136
2.1.4 determinação dos produtos de reação	142
2.2 Resultados e discussões.....	144
2.2.1 preparação da magnetita (Mag) em maior escala de reação	144
2.2.2 caracterização do sólido de magnetita (Mag) preparado em maior escala	145
2.2.3 Investigação da atividade catalítica dos sólidos frente a reações de esterificação	148
2.3 Considerações finais	159
IV. CONCLUSÕES.....	161
V. REFERÊNCIAS	159
ANEXOS	168

ORGANIZAÇÃO DESTA TESE

Essa tese de doutorado foi escrita distribuindo o conteúdo em partes para facilitar a leitura.

Primeiramente é abordada uma introdução geral (item I) e os objetivos gerais e específicos do trabalho como um todo (item II) essa primeira parte visa introduzir o leitor em pontos importantes do trabalho desenvolvido.

A seguir (Parte II e III) são apresentados os reagentes e equipamentos usados no decorrer do trabalho.

Na sequência o Capítulo 1 apresenta as atividades envolvidas na preparação de catalisadores para reações de esterificação baseados em tungstênio, sílica mesoporosa comercial e esferas de vidro.

O Capítulo 2 relata as atividades envolvendo catalisadores para reações de esterificação baseados em partículas magnéticas.

Finalmente, é apresentada a conclusão geral do trabalho a que esse autor chegou após o desenvolvimento dessa tese (item IV) bem como as referências (item V) consultadas durante a elaboração desse manuscrito.

O manuscrito conta também com anexos sendo que no Anexo 1 o leitor poderá encontrar informações sobre alguns compostos preparados nesse trabalho e que contribuíram para o melhor entendimento dos sistemas catalíticos baseados em tungstênio que foram estudados e nos anexos 2 e 3 o histórico escolar e a produção científica deste doutorando durante o período de estudos

OBS.: A fim de dar sequência lógica a esse manuscrito tanto as figuras quanto tabelas foram numerados em ordem crescente independentemente da divisão em capítulos.

I. INTRODUÇÃO

I.1 CATÁLISE

A catálise desempenha papel de grande importância para a indústria química e o número de catalisadores aplicados na indústria é muito grande. As reações que ocorrem nesse âmbito são, em geral, processos catalíticos homogêneos e heterogêneos [1,2].

A indústria química é um dos setores mais importantes e competitivos de todos os países desenvolvidos, em vista disto, a área de pesquisa em catálise, visando esse setor, se torna muito relevante. Novos catalisadores vêm sendo preparados e novos processos catalíticos vêm sendo investigados visando o desenvolvimento de processos químicos ambientalmente corretos e que consumam menos energia, ou seja, que promovam reações químicas de maneira eficiente por processos economicamente viáveis [1,3].

Reações catalíticas vêm sendo estudadas ao longo dos anos em distintas rotas de síntese, como forma de obtenção de produtos com altas taxas de conversão e minimização de custos [1,4]. Os aspectos da sustentabilidade têm impulsionado o desenvolvimento de novos materiais catalíticos suportados em matrizes sólidas, uma vez que tal abordagem abre a possibilidade de reuso do catalisador [5–9].

Neste contexto, é possível classificar os sistemas catalíticos em duas categorias distintas: catalisador de fase homogênea, quando o catalisador está na mesma fase dos reagentes que podem ser gasosos ou líquidos ou catalisadores em fase heterogênea quando há um limite de fase que separa o reagente do catalisador, sendo, portanto, um fenômeno superficial que ocorre entre as moléculas de um determinado reagente e os sítios catalíticos expostos do sólido catalisador [4,10]. Em outras palavras, a catálise em fase heterogênea é um termo químico que descreve a catálise na qual o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes e onde normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa [4,10]. Na catálise heterogênea, para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que então irá adsorvê-los. Esse transporte dos reagentes e produtos de uma fase para outros locais é um dos fatores dominantes que limitam a velocidade da reação [11,12]. É importante entender a natureza desse transporte, a química na superfície, assim como a dispersão, que são as áreas mais importantes no estudo da catálise heterogênea. A difusão e a velocidade de reação para diversas reações na superfície dependem exclusivamente da constante de velocidade e da concentração dos reagentes [10,12].

A maioria dos catalisadores de fase heterogênea não mantém sua atividade nos mesmos níveis iniciais por períodos indefinidos, visto poderem estar sujeitos à desativação, ao declínio na atividade do catalisador à medida que o tempo passa. A desativação catalítica pode ser causada por fenômenos de envelhecimento, como por exemplo, aquela causada por mudança gradual na estrutura cristalina da superfície, ou pelo depósito de um material estranho sobre as porções ativas da superfície do catalisador. Este último processo as vezes é denominado de envenenamento ou entupimento do catalisador [13]. Muitos pesquisadores também atribuem a questão da complexidade no estudo de catalisadores sólidos, quando comparados aos moleculares em solução empregados na catálise homogênea, devido à falta de homogeneidade da quantidade de sítios ativos, da natureza e da força destes em cada região do sólido [13,14].

As reações catalíticas para obtenção de ésteres orgânicos estão ganhando cada vez mais importância na academia e na indústria devido a vasta quantidade de aplicações industriais para esses compostos como, por exemplo, a produção de perfumes, aromatizantes, plastificantes, produtos farmacêuticos, solventes e intermediários químicos [15]. Porém nos últimos anos essa classe de compostos tem atraído atenção da comunidade científica por ser uma alternativa viável para a produção de biocombustível como substituto parcial ou integral do diesel em motores de combustão interna do ciclo diesel, sem a necessidade de grandes adaptações [16].

I.2 BIODIESEL

O Biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres alquílicos obtidos pela reação de esterificação de ácidos graxos livres ou de transesterificação de óleos e gorduras vegetais e animais, com álcoois de cadeia curta, empregando processos catalíticos homogêneos, heterogêneos, híbridos ou ainda enzimáticos, por meio de processos químicos, os quais variam entre craqueamento, transesterificação e esterificação [16–18].

As vantagens ambientais, como a redução das emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, bem como SO_x , tornam o biodiesel, em princípio, comparativamente mais ambientalmente amigável que o diesel fóssil [14,17], pois em relação ao diesel de petróleo este é mais biodegradável, livre de enxofre e aromáticos, sua combustão é mais completa devido à presença de oxigênio na molécula dos ésteres [17], a emissão de gases de exaustão é menor (exceto dos óxidos de nitrogênio, NO_x) e o CO_2 , emitido durante sua queima é, em parte, compensado pelo

consumo durante o crescimento dos cultivares utilizados para a obtenção da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel [18,19].

O biodiesel também apresenta algumas vantagens em relação ao óleo diesel em termos de desempenho e lubrificação do motor. A diminuição do teor de enxofre do diesel causa uma diminuição da sua lubricidade e esta perda pode ser compensada ao adicionar biodiesel na forma de blends (mistura). A perda de lubricidade do diesel ao diminuir os teores de enxofre é principalmente devido à remoção de componentes aromáticos heterocíclicos de alta massa molar, durante o processo de hidrotratamento e, neste caso, os ésteres alquílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou ácidos graxos são perfeitamente capazes de melhorar a lubricidade do diesel fóssil [21,22]. Além disso, o biodiesel é mais seguro de armazenar e manusear, devido ao seu ponto de fulgor mais alto do que o do diesel de petróleo; enquanto o ponto de fulgor do biodiesel feito a partir do óleo de soja está entre 160 e 195 °C, o diesel deve possuir ponto de fulgor no mínimo, 38 °C, de acordo com a Resolução da ANP n. 30/2016 [23].

Quando comparado a seu análogo fóssil diesel, o biodiesel caracteriza-se comercialmente mais caro, devido ao seu custo de produção, que atualmente dispõe de processos que demandam alto consumo de energia e de materiais [19]. Nesse contexto há uma grande atividade científica e tecnológica associada ao desenvolvimento de pesquisas para obtenção de processos de produção de ésteres alquílicos de forma mais eficiente e, por conseguinte, possibilitando aumentar sua competitividade frente ao diesel [20].

Grande parte dessas pesquisas científicas concentra-se no desenvolvimento de novos catalisadores para processos de fase heterogênea que possam se apresentar como uma alternativa viável, uma vez que as reações largamente utilizadas atualmente pelas indústrias, utilizam compostos para catálise homogênea. A razão para isso é que os processos catalíticos homogêneos apresentam uma elevada atividade catalítica e facilidade de operação, porém, apresentam algumas desvantagens, como, por exemplo, alta corrosão de equipamentos e a necessidade de numerosos processos de separação e purificação dos produtos finais. Além disso, tal processo catalítico dificilmente permite, ao menos de forma rápida e pouco onerosa, a recuperação do catalisador ao final do processo, o que provavelmente eleva o seu custo e torna o processo ambientalmente menos sustentável [24–26].

Além da obtenção de produtos com maior grau de pureza, facilidade de recuperação, reativação e reutilização, os catalisadores para processos heterogêneos podem oferecer a possibilidade de maior versatilidade para adaptações em diferentes equipamentos ou sistemas reativos, permitindo o estudo e o desenvolvimento de processos em escala mais simplificados, dispensando etapas como filtração e

centrifugação, contribuindo na otimização do processo e consequentemente deixando-o mais eficiente e muitas vezes ambientalmente mais amigável [22,27].

I.3 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

Os diferentes tipos de biodiesel são ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de fontes renováveis, tais como diversos óleos vegetais e ou gorduras animais, que passaram pelo processo de transesterificação [28]. Este processo requer uma reação via catálise química ou enzimática, envolvendo um óleo e um álcool, formando alquil-ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (coproduto). Metanol e o etanol são os álcoois mais utilizados nessa reação, não apenas por serem álcoois relativamente baratos, como também por suas vantagens físico-químicas, tais como a de ter uma cadeia mais curta e ser mais polar [19].

A reação de transesterificação para obtenção de biodiesel consiste de uma sequência de três reações reversíveis, em que a molécula de triacilglicerol passando por diferentes etapas é convertida em moléculas de diacilglicerol, monoacilglicerol e glicerol. Em cada etapa, um mol do álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) é consumido e um mol de éster é formado, sendo que a equação global desta reação é representada pela Figura 01. Nessa equação, R^1 são os grupamentos alquila dos acilgliceróis, enquanto R^2 representa o grupamento alquila do álcool [22,28,29].

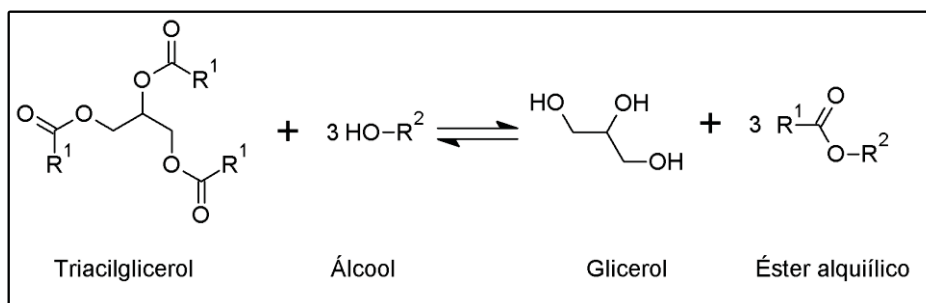


Figura 1: Esquema da equação global para a reação de transesterificação de um mol de triacilglicerol com um mol de um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido ou básico, gerando como produto três mols do éster alquílico e como co-produto um mol de glicerol.

Os catalisadores para processos homogêneos (metóxidos de sódio ou de potássio gerados a partir dos respectivos hidróxidos e metanol) são os mais utilizados no processo industrial convencional. Entretanto apresentam algumas desvantagens,

como corrosão dos equipamentos, difícil separação no processo final da reação, e a produção de águas residuais de lavagem para retirar resíduos de catalisador [22,28].

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez [18,24]. A esterificação de um ácido graxo ocorre através da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcóxila (-OR) do álcool, havendo a obtenção de um éster e a eliminação de uma água [18,24,30].

A reação de esterificação é um processo reversível, obtendo como produto principal um éster específico. Entre os diversos métodos que podem ser utilizados para sintetizar os ésteres, um bom exemplo é a reação de esterificação de Fischer (1895), na qual, sob aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água [30]. Esta reação, quando processada em temperatura ambiente, é lenta, mas pode ser acelerada com o aquecimento e ou adição de um catalisador (por exemplo, o ácido sulfúrico, H_2SO_4) [19,30].

Conforme esquema global da reação de esterificação (Figura 02), em um dado tempo, os produtos e reagentes entram em equilíbrio químico e, nesse momento, as velocidades das reações de formação dos produtos e de formação dos reagentes se mantêm constantes. O emprego de um catalisador e/ou o aumento da temperatura se tornam úteis para que o equilíbrio seja estabelecido mais rapidamente.

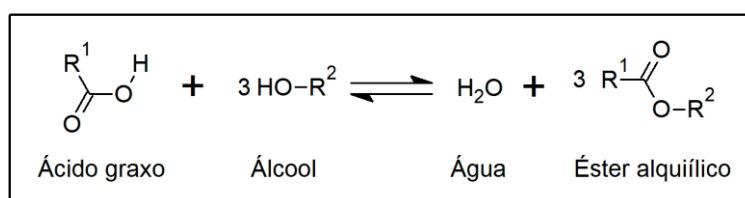


Figura 2: Esquema da equação global para a reação de esterificação de um mol de ácido graxo com um mol de um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido, gerando como produto um mol do éster alquílico e como subproduto um mol de água.

Quanto a proposta de um esquema para a reação de esterificação utilizando catalisadores ácidos (como o ácido sulfúrico), apresentado na Figura 03, na primeira etapa ocorre a protonação do ácido graxo livre formando um carbocátion que sofre um ataque nucleofílico do álcool formando um intermediário tetraédrico. Após a eliminação da água desse intermediário, o éster é formado e ocorre também a regeneração do catalisador próton (H^+) [28,30].

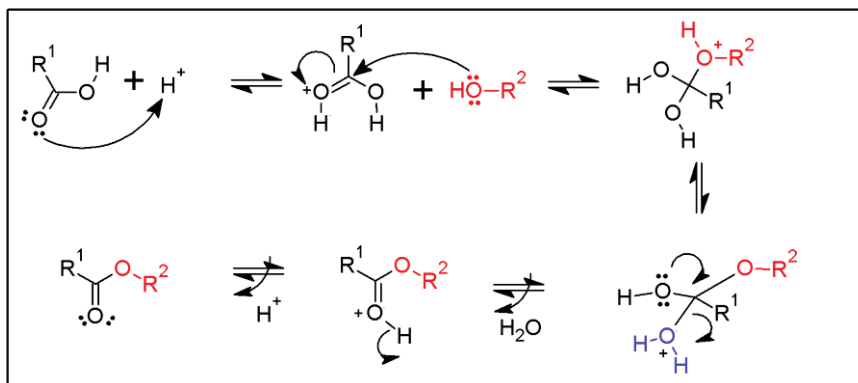


Figura 3: Proposta de um esquema para a reação de esterificação utilizando um catalisador ácido em meio homogêneo (Adaptado das referências 27 e 31).

Entretanto, o uso de ácido sulfúrico com catalisador além de ser perigoso e corrosivo, assim como os catalisadores tradicionais utilizados para as reações de transesterificação e esterificação, implicam em uma catálise do tipo homogênea, pois eles permanecem em solução com o meio de reação, o que torna a recuperação desses catalisadores difícil e de alto custo. Além disso sua remoção do produto final, é feita por meio de várias etapas de lavagem de forma que, além do catalisador ser descartado, há um aumento da quantidade de efluentes gerados [32].

As reações de esterificação e transesterificação são consideradas muito importantes do ponto de vista industrial e da química verde, pois estão diretamente relacionadas com a produção do biodiesel. Além disso, os monoésteres alquílicos produzidos por meio dessas reações podem permitir a formação de outros inúmeros produtos, especialmente importantes nas atividades que envolvem emprego de solventes, como vernizes, resinas, plastificantes, polímeros, intermediários para a indústria farmacêutica, fragrâncias, essências sintéticas e muitos mais [25,33].

Por outro lado, nos últimos anos, muitos trabalhos têm sido reportados sobre a obtenção de biodiesel a partir de processos catalíticos heterogêneos, em que são utilizados catalisadores ácidos e básicos. Os mecanismos propostos para esse tipo de reação envolvem a adsorção de uma ou mais espécies reagentes nos sítios catalíticos presentes na superfície dos catalisadores sólidos, seguida pela reação e, então, pela dessorção dos produtos formados [14].

Em geral, a ação catalítica destes materiais se deve a sítios ácidos de Brønsted-Lowry e/ou a sítios ácidos ou básicos de Lewis. Prótons, oriundos de sólidos que apresentam acidez de Brønsted-Lowry, são capazes de protonar a carbonila de ácidos graxos, levando a formação de carbocátions. Estes sofrem um ataque

nucleofílico de álcoois utilizados como agentes de esterificação e/ou transesterificação, levando a formação de monoésteres graxos (Figura 04).

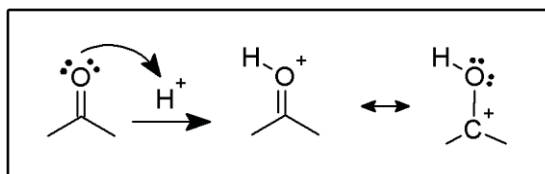


Figura 4: Esquema representativo da protonação de carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted -Lowry em meio heterogêneo [34].

Nos catalisadores que possuem sítios ácidos de Lewis (Figura 05), a carbonila dos ácidos graxos e/ou acilgliceróis podem ser adsorvidas na superfície do catalisador devido à interação ácido-base entre par de elétrons do oxigênio carbonílico e o metal presente na estrutura do catalisador. Esse fato contribui para o aumento a densidade de carga positiva no carbono carbonílico, potencializando o ataque nucleofílico do álcool utilizando como agente de esterificação.

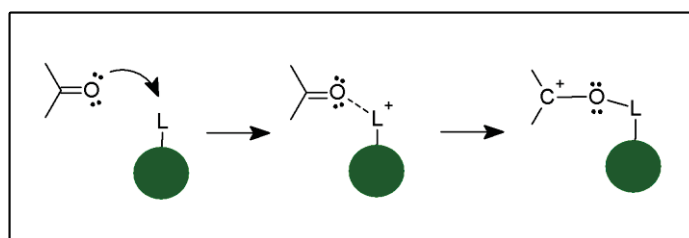


Figura 5: Esquema representativo da interação ácido-base entre o grupo carbonila e o sítio ácido de um catalisador de Lewis. “L” representa um sítio ácido de Lewis presente no catalisador (representado pela figura em cinza) [34].

Sólidos catalíticos que possuem sítios básicos de Lewis também podem ser utilizados na produção de biodiesel. Neste caso, a interação ácido-base se dá entre o sítio básico e o hidrogênio da hidroxila do álcool utilizado como agente de transesterificação (Figura 06).

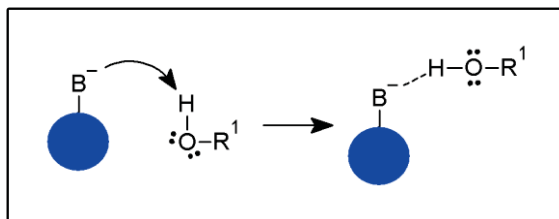


Figura 6: Interação ácido-base entre o álcool utilizando como reagente de transesterificação e o sítio básico de um catalisador de Lewis. “B” representa um sítio básico de Lewis presente no catalisador (representado pela figura em cinza) [34].

Esta interação favorece o ataque nucleofílico de um par de elétrons isolados não ligantes do oxigênio da hidroxila alcoólica sobre o carbono do grupo carbonila do éster reagente, já que há um aumento na densidade de carga negativa no oxigênio supracitado.

Ou seja, a reação de esterificação pode ser catalisada por ácidos de Lewis e por ácidos de Brönsted. A Figura 07 apresenta uma proposta de um mecanismo de reação catalisada por sítios ácidos de Lewis em meio heterogêneo [26,35].

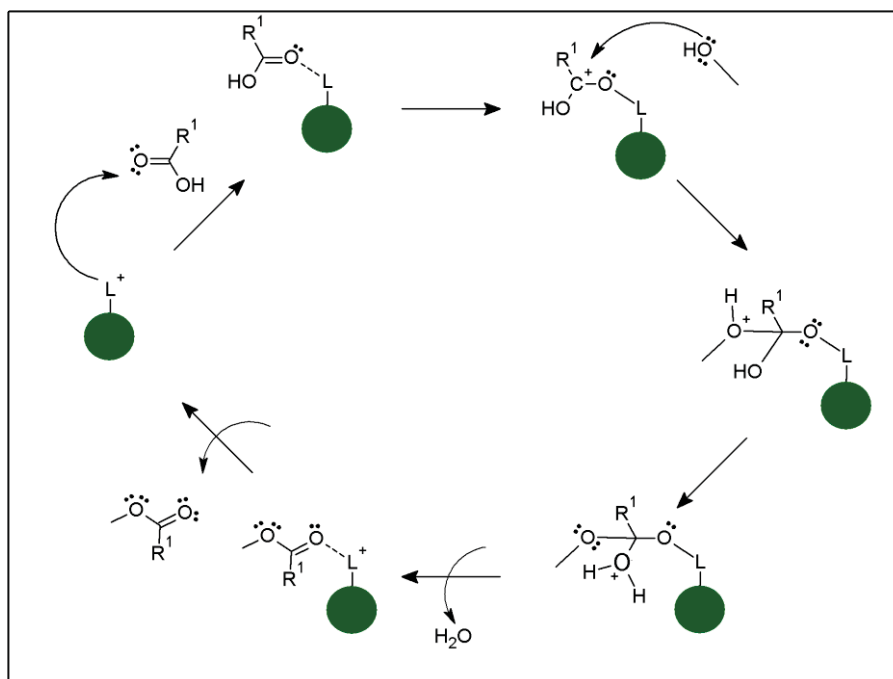


Figura 7: Proposta de mecanismo para uma reação de esterificação em meio heterogêneo catalisado por ácido de Lewis. “L” representa o sítio ácido de Lewis presente no catalisador (representado pela figura em cinza) e “R” representa a cadeia carbônica do ácido graxo.

Inicialmente ocorre a adsorção das moléculas de ácidos graxos na superfície do sólido por meio de uma interação ácido-base entre um par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador.

Essa interação leva a um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, deixando susceptível ao ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool levando à consequente formação de um intermediário tetraédrico. Na sequência ocorre a eliminação de uma molécula de água do intermediário e o éster alquílico formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do éster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos [26,34,36].

Catalisadores sólidos ácidos como, por exemplo, os baseados em compostos contendo tungstênio ou partículas de magnetita, podem ser considerados bastante interessante para estas classes de reações, pois podem contribuir no mecanismo da reação com sítios ácidos de Lewis e de Brönsted, se diferenciando dos catalisadores que são comumente investigados nas reações de transesterificação ou esterificação.

I.4 SUPORTES INORGÂNICOS PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS

Considerando que a velocidade de uma reação catalisada pode ser proporcional a área superficial da fase ativa do catalisador, os catalisadores sólidos em fase heterogênea mais eficientes são aqueles que apresentam grandes porcentagens de espécies ativas expostas ao meio de reação [2]. Portanto, como uma reação catalítica ocorre na superfície ativa do sólido, uma grande área interfacial é essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa. Em muitos catalisadores, esta área é fornecida por uma estrutura porosa, onde o sólido contém muitos poros de diâmetros pequenos e a superfície desses poros fornece a área necessária à alta velocidade de reação [13,14,27].

Suportes inorgânicos exercem um papel de grande importância na preparação de catalisadores, pois estes devem possuir algumas propriedades físicas consideradas bastante relevantes para o bom desempenho na reação catalítica, dentre elas a porosidade homogênea, a alta área superficial específica e, principalmente, a estabilidade às condições de reação para que a recuperação e reuso possa ser possível [13,14,27]. Além disso, se possível, o suporte deve contribuir para a estabilização das espécies ativas dispersas ou inclusas em superfície ou ainda criar novos sítios cataliticamente ativos, como é o caso da geração de sítios ácidos de Brönsted na superfície de óxidos mistos [37].

Somado a isso, a seleção de um suporte deve ser baseada considerando certas características desejáveis, como ser inerte a reações indesejáveis durante a reação catalítica, possuir propriedades mecânicas adequadas (incluindo resistência ao atrito, dureza e alto poder compressivo, por exemplo), apresentar estabilidade na reação sob condições de regeneração possibilitando o seu reuso e, preferencialmente, ser de baixo custo. [10].

Dentre as matrizes inorgânicas mais utilizadas para a preparação de catalisadores sólidos destacam-se a sílica visto ser esse sólido resistente, versátil, muitas vezes inerte as reações catalíticas e ser de baixo custo e também de fácil preparação quando o processo sol-gel é empregado [5,6].

1.4.1 Sílica

Dentre os suportes inorgânicos para espécies mais investigados destaca-se a sílica devido às inúmeras vantagens que a utilização deste material apresenta, como por exemplo: alta estabilidade térmica e mecânica, elevada área superficial específica quando obtido na forma de materiais porosos, presença de grupos silanóis na sua superfície consideravelmente reativos frente a reações de funcionalização com silanos e outros grupos, o que pode possibilitar a imobilização de espécies catalíticas que não interagiram com a sílica normalmente ou ainda a funcionalização da superfície com compostos de interesse na catálise [38,39].

Recentemente as matrizes de sílica mesoporosa vêm se destacando como suportes para catalisadores visto que este sólido pode apresentar a robustez deste material associada às características de sólidos mesoporosos como área superficial elevada [5,38–40].

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) os materiais porosos são classificados de acordo com seu tamanho de poro (Figura 08) [41]. Os sólidos microporosos são aqueles com diâmetro de poro abaixo de 2 nm, essa classe pode ser exemplificada pelas zeólitas. Os mesoporosos são aqueles que apresentam diâmetro de poro na faixa de 2 a 50 nm, destacam-se nessa classe os sólidos de sílica mesoporosas como os mais relevantes no contexto científico e tecnológico [41]. Os macroporosos são aqueles que apresentam diâmetro de poro maiores do que 50 nm como, por exemplo, os vidros porosos.

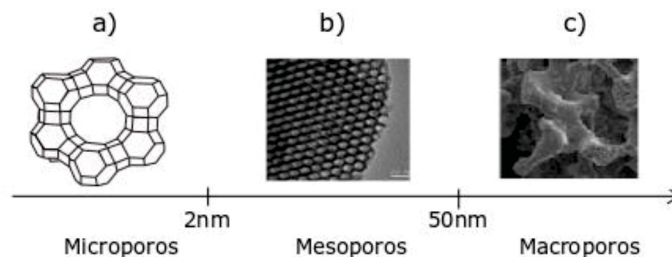


Figura 8: Classificação dos materiais porosos de acordo com o tamanho de poro [40].

O sólido de sílica é composto de tetraedros ligados entre si pelos seus vértices. Cada vértice está ocupado por um oxigênio comum a dois tetraedros (Figura 09) [39].

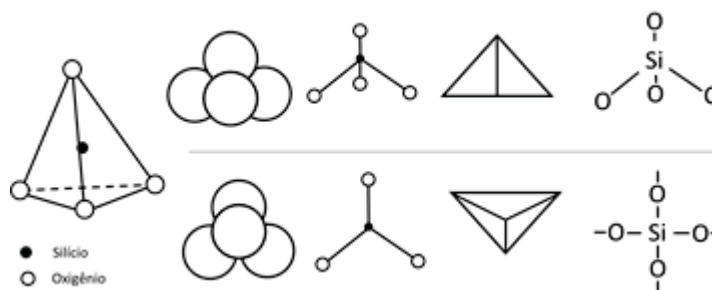


Figura 9: Tetraedro de silício, unidade básica. Adaptado da referência 39.

Vista em um plano, a estrutura da sílica com sua superfície não hidratada pode ser apresentada por um conjunto de cargas neutralizadas e equilibradas no seu interior, enquanto que na superfície o íon oxigênio está ligado somente a um íon de silício, restando uma carga negativa não compensada por qualquer cátion [39]. Sendo assim na superfície dos cristais, o tetraedro não fica completo e as cargas negativas do oxigênio e as positivas do silício não são compensadas. Para compensação da carga o íon H^+ combina-se com o íon O^{2-} na presença de água, enquanto que o íon hidroxila OH^- se combina com o íon Si^{4+} , concluindo deste modo o tetraedro e formando uma superfície com grupos OH (Figura 10) [40,42,43].

A ligação mais fraca do íon hidrogênio com o oxigênio do grupo OH, potencializa a produção de íons H^+ livres por ionização em meio aquoso. A possibilidade de liberação de alguns íons hidrogênio durante a ionização caracteriza a superfície das partículas de sílica como um ácido de Brönsted fraco. Dessa forma, pode-se concluir que essa superfície de sílica pode interagir com diferentes espécies tais como espécies catalíticas por meio dessas cargas presentes na sua superfície e

também por ligações hidrogênio, tornando esse suporte potencialmente interessante para a preparação de catalisadores sólidos [42,43].

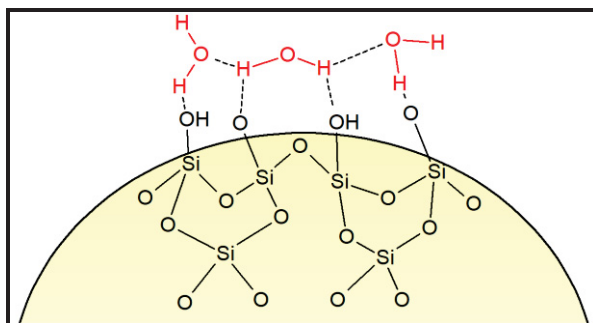


Figura 10: Estrutura de sílica no plano, com a superfície não hidratada e com a superfície hidratada [39,44].

Nesse trabalho temos empregado sílica como suporte catalítico de espécies de tungstênio. As sílicas mesoporosas disponíveis no comércio foram escolhidas visando a aplicação futura dos sólidos catalíticos obtidos em estudos em escala e possível geração de um produto tecnológico inédito para serem utilizados como catalisadores eficientes para reações de esterificação.

1.5 COMPOSTOS CATALÍTICOS BASEADOS EM TUNGSTÊNIO

O elemento tungstênio (W), é um metal de transição do grupo 6 e período 6 da tabela periódica, considerado um dos elementos mais raros da crosta terrestre. O nome tungstênio dado a este elemento vem da palavra “Tungsten” que tem origem nos termos nórdicos *tung* e *sten*, que significa “rocha” ou “pedra pesada” [45].

Atualmente são conhecidos cerca de 20 minérios contendo tungstênio, mas os quatro principais são: Wolframita WO_4 (minério contendo ferro e manganês também, Scheelita ($CaWO_4$), Ferberita ($FeWO_4$) e Hubnerita ($MnWO_4$), sendo que os dois primeiros possuem maior importância econômica, porque respondem pela maior quantidade de tungstênio produzida no mundo [45].

O elemento tungstênio é resistente ao ataque de ácidos, bases e oxigênio, apresentando variação dos estados de oxidação entre W^{6+} a W^{2+} o que lhe confere uma grande variedade de propriedades (coordenação, acidez, estequiometria, dentre outras) possibilitando também a formação de clusters e espécies de múltiplas ligações [46], favorecendo assim uma grande gama de aplicações [45].

O óxido de tungstênio apresenta características ácidas bem conhecidas, dissolvendo-se em soluções alcalinas, o que leva à formação de sais contendo oxo-

ânions ($[\text{WO}_4]^{2-}$) tetraédricos que podem ser cristalizados como tungstato de sódio (Na_2WO_4) [47].

O trióxido de tungstênio WO_3 , é conhecido por apresentar vários compostos polimórficos, passando por diferentes transições de fase cristalina como a fase monoclinica, ortorrômbica, tetragonal e hexagonal, no entanto, todas as fases são variações ou distorções da estrutura cúbica do tipo ReO_3 [45]. Esta estrutura é constituída de unidades de WO_6 octaédricas que se repetem em toda a estrutura tridimensional, onde o átomo de tungstênio está no centro coordenado octaedricamente a 6 átomos de oxigênio. Cada octaedro compartilha os átomos de oxigênio dos vértices formando a rede tridimensional [48].

O estado de oxidação hexavalente é o mais comum entre os compostos de tungstênio (WO_3 e os tungstatos), com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^0$. No entanto, são conhecidos compostos com estados de oxidação que podem variar de W^{6+} até W^{2+} [42]. Este alto estado de oxidação W^{6+} leva a uma elevada relação carga/raio que faz com que os compostos de tungstênio apresentem uma considerável acidez de Lewis [64,65].

Além disso, também são conhecidos óxidos de tungstênio não estequiométricos (WO_x) como do tipo $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ e $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ que podem apresentar W em diferentes estados de oxidação como o W^{4+} , W^{5+} além do W^{6+} [51,52]. A eliminação de alguns átomos de oxigênio da estrutura pode ocorrer de acordo com um mecanismo denominado de cisalhamento por cristal (CS) [48]. À medida que o valor de x em WO_x diminui, grupos de octaedros WO_6 que compartilham oxigênio nos vértices formam bolsões de planos de cisalhamento. Para valores de x próximos a 3, esses planos de cisalhamento são considerados como defeitos estendidos, se forem isolados ou desordenados. Com uma redução adicional em x, os planos de cisalhamento tendem a interagir entre si e alinhar em paralelo, preenchendo o espaço entre os planos com o compartilhamento de vértices do WO_6 [48].

A combinação do tungstênio com oxigênio e água leva também a formação do trióxido de tungstênio hidratado ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), um óxido amarelo, solúvel em condições alcalinas, que dá origem ao íon tungstato ($[\text{WO}_4]^{2-}$). À medida que o tungstato entra em contato com ácidos, inicia-se a produção do "paratungstato A", um íon solúvel e metaestável ($[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$), que com o tempo se converte no ânion menos solúvel chamado de "paratungstato B" ($[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{-10}$), como representado na Figura 11.

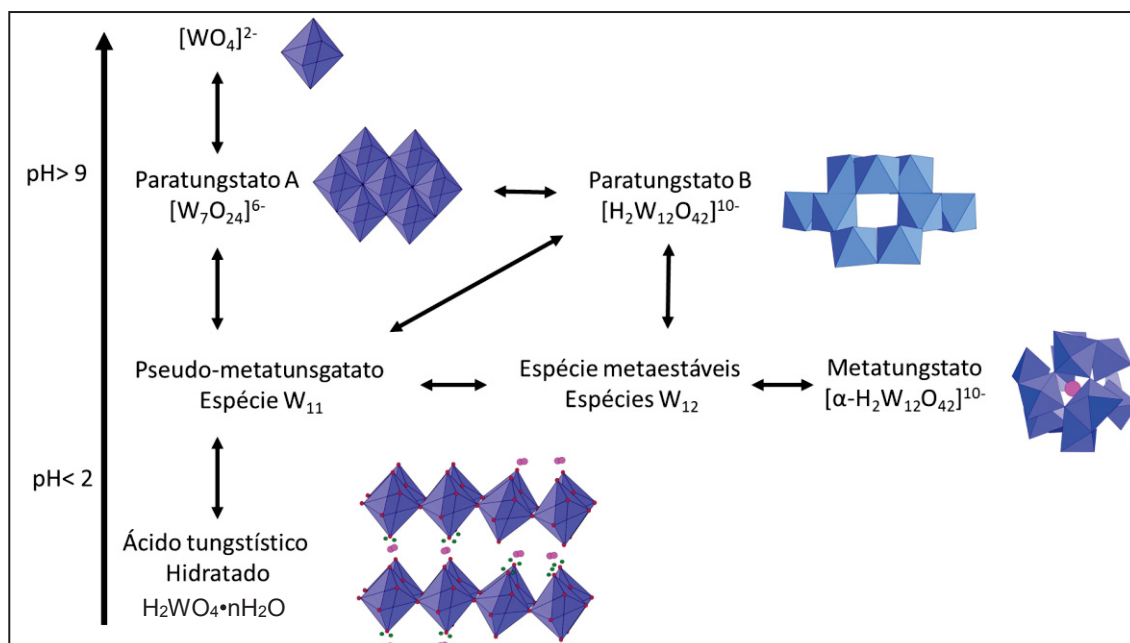


Figura 11: Proposta de equilíbrio químico de espécies de tungstato formadas em meio aquoso quando uma solução contendo íons WO_4^{2-} é acidificada [45,53].

A acidificação do meio até atingir valores de pH entre 4 e 2 produz o ânion solúvel metatungstato ($[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$). Para ocorrer a formação do trióxido de tungstênio di-hidratado ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é necessário a acidificação do meio até pH 1-2. A espécie $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ também é conhecida como ácido tungstístico mono hidratado e pode ser representada pela fórmula $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ [45,54,55].

As estruturas lamelares de tungstênio são formadas a partir de precursores aquosos. A precipitação dos óxidos hidratados a partir da acidificação dos tungstatos ($[\text{WO}_4]^{2-}$) com valor de pH próximo do valor em que os precursores neutros ($[\text{H}_2\text{WO}_4]^0$) são formados, leva a formação de espécies W^{6+} hexacoordenadas por meio da adição nucleofílica de duas moléculas de água, uma molécula de água é ligada ao longo do eixo z oposto a ligação $\text{W}=\text{O}$, enquanto, quatro grupos OH estão no plano equatorial xy. A hidrólise nas direções x e y leva a formação do gel lamelar $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ amorfo ou das fases cristalinas do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 12) [56,57].

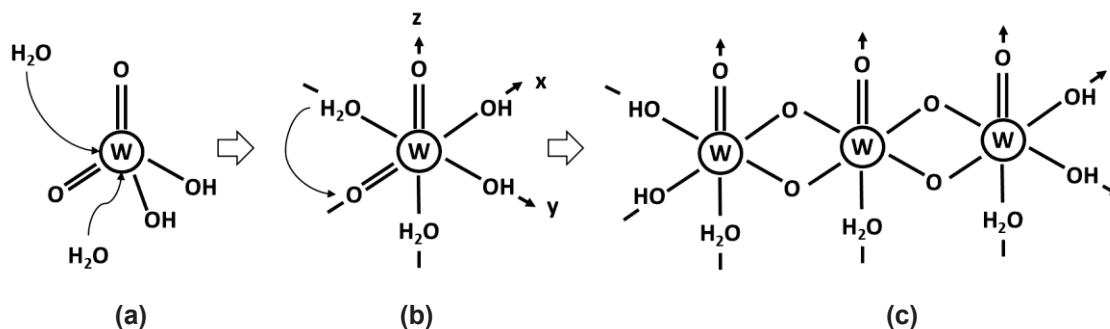


Figura 12: Representação esquemática da formação da espécie $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a partir do precursor neutro $[\text{H}_2\text{WO}_4]^0$. (a) Expansão da coordenação (oxigênio da água é o nucleófilo); (b) condensação e hidrólise para formação do composto $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (c) representação da estrutura do sólido lamelar $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na forma de pó amarelo. Figura adaptada das referências 45,53,54.

As estruturas dos diferentes óxidos de tungstênio hidratados são constituídas por lamelas organizadas por meio das ligações W-O que formam uma espécie octaédrica $[\text{WO}_6]$, com moléculas de água entre estas fases, conforme representado na Figura 13 [58].

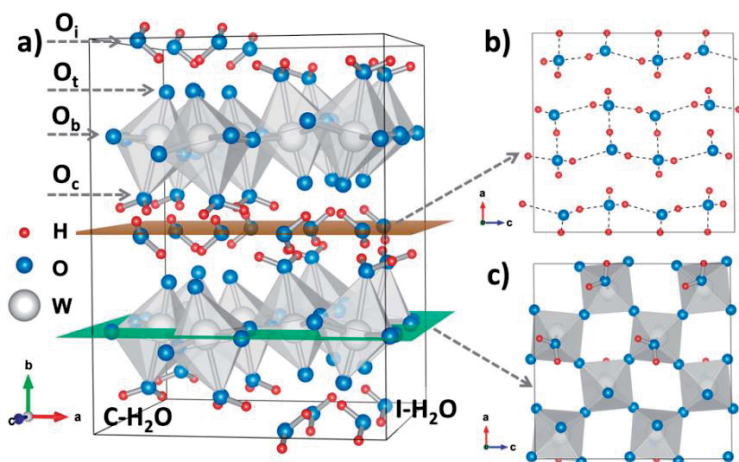


Figura 13: Representação da estrutura cristalina do óxido de tungstênio hidratado, onde na representação a) os átomos de oxigênio denominados de O_c, O_b, O_t e O_i respectivamente representam os átomos de oxigênio de moléculas de água coordenadas, ligação de oxigênio, oxigênio terminal e oxigênio em água interlamelar. As denominações C-H₂O e I-H₂O denotam moléculas de água coordenadas e água interlamelares; (b) rede de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água do composto e (c) representação das camadas de óxido de tungstênio octaedro. em todas as figuras os prótons são mostrados em vermelho, o oxigênio em azul, o íon tungstênio (VI) em branco e a espécie WO_6 como um octaedro em cinza [58].

Em relação aos íons tungstato ($[\text{WO}_4]^{2-}$), pode-se afirmar que eles são formados quando trióxidos de tungstênio são dissolvidos em meio alcalino. No entanto, se a solução for acidificada fortemente, são obtidos precipitados amarelos de ácido tunguístico ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [55]. Em contrapartida, em valores intermediários de pH, diversos poliânions podem ser formados, devido a reações de condensação que podem levar semanas para chegar ao equilíbrio. Além disso, essas reações podem ser afetadas por diversos fatores, tais como concentração, temperatura, contra-íon e taxa de acidificação [47].

O processo de formação das nanopartículas de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pode ser descrito em três passos principais [47]:

- 1) formação do ácido tunguístico: o ácido tunguístico ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) forma-se pela acidificação da solução precursora de íons tungstato;



- 2) formação de agregados de WO_3 pela decomposição do H_2WO_4 ;



- 3) Crescimento dos núcleos cristalinos de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

O óxido de tungstênio hidratado apresenta uma estrutura lamelar com espaçamento entre as camadas de aproximadamente 0,69 nm quando está na forma de óxido de tungstênio di-hidratado ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Após aquecimento a aproximadamente 100 °C, ele passa para a forma mono-hidratado ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), apresentando um espaçamento interlamelar em torno de 0,54 nm (Figura 14) [46,59,60].

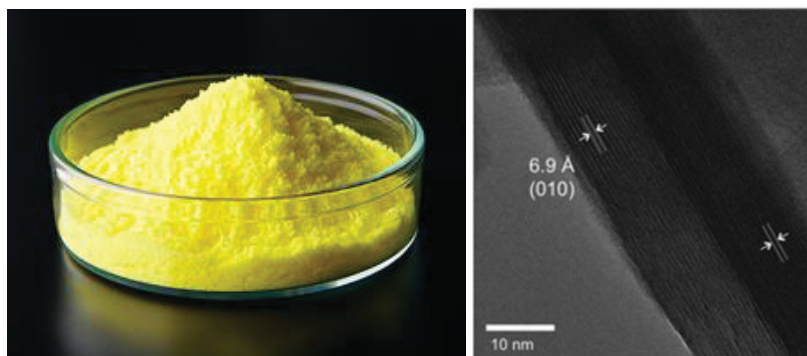


Figura 14: Imagem (a) do pó de ácido tunguístico dihidratado $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) imagem de MEV do ácido tunguístico di-hidratado [44].

Trióxido de tungstênio WO_3 , é conhecido por apresentar vários compostos polimórficos, passando por diferentes transições de fase cristalina sendo as principais a fase monoclinica, a ortorrômbica e a hexagonal. As ilustrações da Figura 15 evidenciam as diferenças na geometria das três estruturas cristalográficas, sendo que a estrutura monoclinica e a estrutura ortorrômbica hidratada apresentam uma geometria mais compacta em relação à estrutura hexagonal.

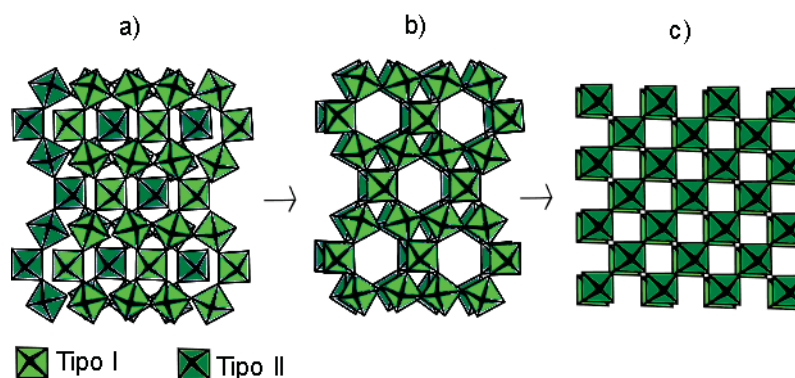


Figura 15: Transformação reconstrutiva do WO_3 ortorrômbico $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (a) em hexagonal WO_3 (b) e em seguida no estado monoclinico WO_3 (c) Adaptado das referências 54 e 55.

O elemento estrutural básico da geometria ortorrômbica hidratada (Figura 15a) consiste num plano infinito de octaedros de WO_6 que compartilham os átomos de oxigênio de seus vértices formando anéis de seis membros ao longo do plano (001), em duas direções espaciais. Cada plano (001) é composto por dois tipos de octaedros de WO_6 : tipo I e tipo II. O tipo I consiste em seis átomos de oxigênio que rodeiam o átomo central de tungstênio, conectando seis octaedros diferentes pelo compartilhamento de seus vértices. Os quatro átomos de oxigênio no plano (001) são compartilhados por quatro octaedros vizinhos na mesma camada, enquanto que os outros dois átomos de oxigênio, que estão no plano perpendicular ao plano (001), são compartilhados com as camadas adjacentes que estão acima e abaixo da camada do plano (001). Isto garante a ligação entre as várias camadas e, conseqüentemente, a estabilidade da estrutura ortorrômbica hidratada. O tipo II consiste em quatro átomos de oxigênio no plano (001), e os outros dois átomos de oxigênio fora do plano são substituídos pelas ligações terminais $\text{W}=\text{O}$ e $\text{W}-\text{OH}_2$, dando origem a octaedros de $\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})$ [61].

A geometria hexagonal (Figura 15b) pode ser descrita por octaedros de WO_6 com cada átomo de oxigênio a ser partilhado com outro octaedro. Esta estrutura hexagonal é constituída por octaedros de WO_6 ligeiramente distorcidos organizados em anéis de seis membros que crescem numa única direção espacial. O

empilhamento das camadas leva à formação de túneis e cavidades em forma de triângulo que se formam entre os octaedros de WO_6 [61].

A geometria monoclinica (Figura 15c) possui uma estrutura clássica do tipo ReO_3 com partilha dos cantos dos octaedros de WO_6 conectado nas três direções espaciais [48,62].

É possível a preparação do ácido tungstístico com posterior formação do óxido de tungstênio empregando-se diferentes procedimentos de síntese como, por exemplo, a partir da acidificação de uma solução de tungstato de sódio (Na_2WO_4) por ácido clorídrico [46,48,56,63,64].

Tanto a estrutura quanto o estado de hidratação do $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lamelar dependem do procedimento experimental empregado na sua obtenção [60]. Nogueira e colaboradores [54] descreveram a preparação dos óxidos $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ alterando apenas a concentração do ácido clorídrico utilizado durante a síntese. Para a obtenção do $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ os autores empregaram solução aquosa de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto, para a formação do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado a solução HCl $9,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Este óxido foi obtido a partir do tratamento térmico do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 120°C que é formado pelo arranjo hexagonal das ligações do WO_6 octaédrico no plano cristalino 001. No entanto, a desidratação térmica deste óxido até a temperatura de 250°C leva a uma transformação topotática das fases hidratadas do WO_3 hexagonal, ocorrendo um empilhamento dos planos do WO_6 octaédrico, formando fases hexagonais ao longo do eixo c [62]. Esta forma hexagonal metaestável se transforma irreversivelmente em WO_3 monoclinico quando aquecido a 400°C .

A Figura 16 resume os vários processos e procedimentos para a obtenção de diferentes compostos de tungstênio e oxigênio [60].

Alguns estudos têm se concentrado no atendimento da estrutura e da função desses compostos de tungstênio [48,58,61,62]. Embora a origem e explicação da alta atividade catalítica em algumas reações apresentada por alguns compostos de tungstênio recentemente passaram a ter uma melhor elucidação pela comunidade científica, é de conhecimento geral que os sítios ativos presentes nos compostos são de natureza ácida [9,65,66].

Segundo Barton et al. [67] o grande desafio para se preparar catalisadores baseados em sólidos contendo íons metálicos com acidez e densidade de sítios comparáveis aos do ácido sulfúrico, de haletos e de oxi-haletos, permanece o mesmo: a pequena diferença de eletronegatividade nas ligações metal-oxigênio se comparado a diferença encontrada nas ligações metal-haleto. Essa pequena diferença é o que limita a acidez maior ou menor.

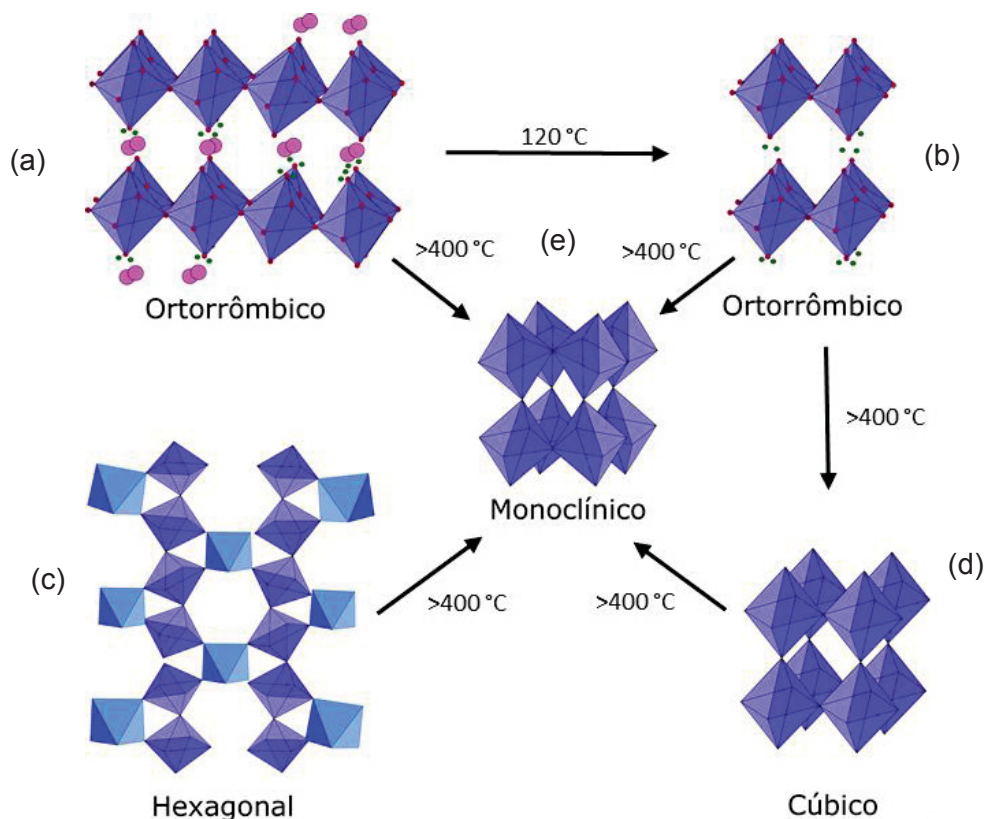


Figura 16: Representação da estrutura cristalina (a) do sólido $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que apresenta moléculas de água em sua estrutura formando um composto lamelar; (b) sólido de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido pela leve desidratação do composto representado em (a) a 120 °C; (c) sólido de WO_3 hexagonal obtido pelo aquecimento do sólido $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ de 270 °C para 350 °C [49]; (d) estrutura perovskita tipo ReO_3 obtida pelo aquecimento das amostras representada em (a) e em (b) por aproximadamente 400 °C e (e) sólido de WO_3 monoclinico termodinamicamente estável obtido pelo aquecimento das amostras representadas em (a), (b), (c) e (d) acima de 400 °C [60].

Segundo Herrera et al. [68], o óxido de tungstênio é a combinação metal-oxigênio que leva a sítios ácidos de Brønsted mais fortes, tanto na forma agregada (ou *bulk*) quanto suportado. Porém, suas propriedades catalíticas são fortemente influenciadas pelas características do suporte, e sendo assim, vários estudos têm sido realizados explorando a interação entre o suporte e o óxido de tungstênio.

O método de preparação, a natureza do suporte, o precursor de tungstênio utilizado, a temperatura de calcinação e outros parâmetros de síntese afetam diretamente a atividade dos óxidos de tungstênio suportados, uma vez que a dispersão das espécies WO_x é sensivelmente influenciada por esses parâmetros. Segundo Marques *et al.* [61], a geração de espécies catalíticas altamente ativas

depende fortemente da interação das espécies de tungstênio com o suporte, da fração da superfície coberta após a preparação do catalisador, da presença de impurezas e de agentes dopantes na superfície do suporte bem como do grau de hidratação desse suporte.

Os óxidos de tungstênio após serem suportados em diferentes sólidos, podem apresentar espécies superficiais isoladas (monotungstatos), espécies poliméricas (politungstatos), partículas cristalinas (WO_3), assim como formar compostos com o respectivo suporte, por exemplo, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$ quando imobilizados em alumina ou zircônia respectivamente [9].

Atadashi *et al.* afirmam que a forte acidez de Brønsted de óxidos de tungstênio está essencialmente relacionada à alta acidez das espécies de ácido tungstístico formadas, a qual pode ser também influenciada por propriedades do suporte onde essas espécies estão imobilizadas (como comportamento semicondutor ou isolante, dispersante ou não dispersante, etc.) [18,69].

Compostos de tungstênio são reconhecidos por apresentarem atividade catalítica em várias classes de reações como: isomerização, oxidação, desidratação de álcoois, craqueamento, esterificação e transesterificação. Todas essas reações são utilizadas em larga escala em processos industriais e todas podem utilizar catalisadores ácidos [49,65,70]. Esta atividade catalítica está intimamente relacionada com as suas propriedades químicas, sendo que uma das principais características do tungstênio é que em seus compostos podem apresentar elevada acidez de Lewis, que está relacionada, como já mencionado, ao seu alto estado de oxidação aliado à presença de orbitais d vazios.

Além de exibirem forte acidez de Lewis, que ocorre em átomos metálicos coordenativamente insaturados que aceitam um par eletrônico para estabilizar a espécie química, também podem exibir a acidez de Brønsted, que ocorre em sítios que podem doar um próton a uma base [49,65,70].

Recentemente nosso grupo de pesquisa imobilizou espécies de tungstênio em matrizes de sílica amorfa e também de zircônia e tais compostos sólidos apresentaram excelente desempenho catalítico em reações de esterificação de ácidos graxos [9]. Além disso, esses catalisadores sólidos foram passíveis de recuperação e reciclagem apresentando atividade catalítica também no reuso.

Em geral, a síntese de catalisadores de óxidos suportados é dividida principalmente em dois métodos: Impregnação e coprecipitação. Como consequência, um grande número de artigos comparando os catalisadores WO_x/SiO_2 preparados pelos métodos acima mencionado tem sido reportado nos últimos anos. Segundo Cortés-Jácome *et al.*, diferentes condições durante o processo de precipitação levam a

diferentes estruturas [59,63,71,72] Santiesteban et al. mostraram que o método de coprecipitação melhora a dispersão de WO_x sobre o suporte e a acidez se comparado ao método da impregnação. No entanto, uma maior temperatura de calcinação é necessária para ativar os sítios catalíticos quando comparado com os catalisadores preparados por impregnação com a sílica [73]. De fato, quando esses catalisadores são preparados por impregnação, é assumido que todos os íons de tungstênio já se encontram disperso sobre a superfície, enquanto no método de preparação por coprecipitação, os átomos de tungstênio são inicialmente incorporados na rede de SiO_4 , estabilizando dessa forma a estrutura tetragonal.

Embora apresente as vantagens acima descrito, deve ser mencionado que uma das principais desvantagens da rota de coprecipitação na preparação de catalisadores de WO_x/SiO_2 é a perda de íons de WO_4^{4-} . De acordo com Cortés et al., prepararam sólidos baseados em espécies de tungstênio e de zircônio, apenas 77% do total de espécie WO_4^{4-} interage efetivamente com o hidróxido de zircônio durante a precipitação e permanece ligado após a secagem, o restante fica disperso na solução sobrenadante [74]. De fato, resultados semelhantes foram observados em nosso laboratório, onde uma parte do W adicionado durante a etapa de precipitação é perdido durante o processo de impregnação via precipitação.

Dessa forma, buscou-se utilizar como matéria prima de tungstênio um produto de baixo custo e que não representasse um grande dispêndio de recursos em métodos de preparação como no caso por precipitação. Portanto, neste trabalho, utilizou-se como precursor de tungstênio o sólido de trióxido de tungstênio mono e di-hidratado para a obtenção de catalisadores de WO_x/SiO_2 para reações de esterificação. Além disso, visou-se também comparar o ganho catalítico do sólido preparado utilizando esse composto frente a reação de esterificação e outros sólidos preparados com outros precursores de tungstênio, tal como o paratungstado de amônia, um reagente de alto custo, mas amplamente utilizado pela comunidade científica [9,75,76].

Como já mencionado, compostos baseados em tungstênio são conhecidos como bons catalisadores em várias reações orgânicas, no entanto, esses compostos ainda são pouco explorados em reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais. Em face da necessidade de se investigar novos catalisadores para estas classes de reações o presente trabalho se torna relevante, pois essas reações estão relacionadas também à produção do biodiesel [36,77].

I.6. COMPOSTOS CATALÍTICOS BASEADOS EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS (Fe₃O₄)

Outra classe de sólidos que vem despertando grande interesse da comunidade científica é a classe dos sólidos com propriedades magnéticas [6]. Esse interesse crescente se justifica no fato das propriedades magnéticas do sólido facilitarem a recuperação e reuso dos sólidos catalíticos. Em geral, pensando em espécies catalíticas mais baratas, as partículas magnéticas de ferro são muito empregadas nesse tipo de estudo, visto que óxidos de ferro como a magnetita (Fe₃O₄) ou maghemita (γ-Fe₂O₃), apresentam comportamento superparamagnético [78].

Estes sólidos podem ser utilizados como catalisadores *in natura* ou recobertos com sólidos inertes ou não tais como sílica, por meio do seu recobrimento com camadas de sílica preparada pelo processo sol-gel, levando a formação de um material do tipo core-shell [79].

A Magnetita, Fe₃O₄, é um óxido de ferro magnético que tem um comportamento supermagnético sobre certos tamanhos de partículas [80], o que significa que as partículas podem ser facilmente magnetizado por meio da aplicação de um campo magnético externo sendo redispersadas imediatamente logo que o campo magnético é removido [80,81], comportamento este de interesse para exploração em sistemas de catálise onde o reuso do catalisador é desejado.

As propriedades magnéticas dos óxidos de ferro Fe₃O₄ e γ-Fe₂O₃ estão relacionadas com suas características químicas, morfológicas bem como o tamanho de partículas. Ambos os óxidos apresentam um sistema cristalino cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido (Figura 17). No entanto, o que difere um composto do outro é que na célula unitária da magnetita os íons de oxigênio (O²⁻) estão coordenados tanto a íons de Fe²⁺ quanto também a íons de Fe³⁺ [82]. Os íons de Fe²⁺ estão coordenados num ambiente octaédrico e os íons de Fe³⁺ estão coordenados tanto em ambiente octaédrico como tetraédrico. Como os íons Fe³⁺ são igualmente coordenados nos ambientes tetraédricos e octaédricos, não existe momento magnético resultante de presença destes íons. Entretanto, todos os íons Fe²⁺ encontram-se somente nos ambientes octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação, ou seja, pelo comportamento magnético do material, sendo este considerado, como já mencionado, como superparamagnético [83].

A magnetita apresenta importantes características para uso em reações envolvendo etapas de oxirredução, pois o espinélio contém íons Fe²⁺ que podem agir como doadores de elétrons para iniciar a reação. Além disso, os ambientes

octaédricos na estrutura da magnetita podem acomodar íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e, por esse motivo, o Fe^{2+} pode ser facilmente oxidado de forma reversível [82].

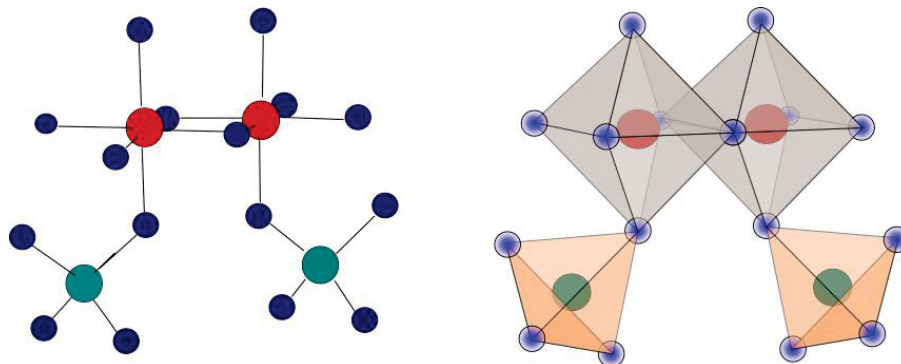


Figura 17: Representação da estrutura de ligação do tipo espinélio invertido da magnetita, indicando sítios tetraedros do Fe^{3+} e octaedro do Fe^{2+} e Fe^{3+} , típica dos óxidos de magnetita e maghemita (adaptado da referência 82).

A maghemita é um óxido ferrimagnético à temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas dependem do tamanho de partículas e dos defeitos na estrutura.

Na célula unitária da maghemita os íons de oxigênio (O^{2-}) estão coordenados nos ambientes octaédricos e tetraédricos somente com os íons de Fe^{3+} .

Cada célula unitária (cúbica) contém uma média de 32 íons O^{2-} , 21 íons Fe^{3+} e 2 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas apenas nos sítios octaédricos. Partículas maiores que 10 nm são magnéticas à temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas [82,84].

Sendo assim, quando estes sólidos magnéticos são utilizados como catalisadores em reações de interesse, podem ser facilmente separados dos produtos da reação simplesmente pela interação magnética entre as partículas catalíticas magnéticas e um campo magnético externo aplicado [85,86]. Este método de separação não trabalhoso e de baixo custo oferece muitas vantagens sobre os métodos comumente utilizados para a recuperação de sólidos não magnetizados, visto ser, necessários frequentemente exaustivos processos de centrifugação para recuperação do sólido catalítico, o que torna o processo mais demorado, além de levar a perda parcial do material catalítico (perda mássica).

Sendo assim, o desenvolvimento de novas estratégias de valorização e reciclagem de catalisadores para melhorar seu tempo de vida útil o que pode resultar

em significativos benefícios econômicos e ambientais frequentemente passa pela consideração de utilização de partículas magnéticas.

II. OBJETIVOS

II.1 GERAL

Investigar compostos inorgânicos já conhecidos ou a serem idealizados e preparados, de baixa solubilidade em álcoois, e ácidos graxos; que apresentem atividade catalítica nas reações de esterificação de ácidos graxos, de preferência utilizando materiais e métodos de baixo custo para uma rota sintética que leve a altos valores de conversão e obtenção de ésteres de elevada pureza, sem a necessidade de se utilizar os procedimentos onerosos de purificação.

II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Investigar e desenvolver um sólido catalítico para utilização em reações de esterificação de ácidos graxos em meio heterogêneo baseando-se nos trabalhos já conhecidos no grupo de pesquisa utilizando precursores de tungstênio para impregnação desse metal em sólidos de sílica mesoporosa como suporte e também explorar partículas magnéticas baseadas em magnetita.

Estudar e investigar novas sínteses de impregnação de compostos de tungstênio em sólidos de sílica mesoporosa tendo como precursores produtos mais baratos e acessíveis.

Caracterizar os materiais obtidos.

Investigar o comportamento catalítico destes sólidos em reações de esterificação em maior escala utilizando sistemas em batelada.

Determinar e quantificar os produtos de reação.

Desenvolver um estudo cinético das reações de esterificação catalisadas pelos sólidos catalíticos preparados.

Estudar previamente a influência das variáveis de reação com planejamentos fatoriais.

III. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS EM TODOS OS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

III.1 REAGENTES E SOLVENTES

Todos os reagentes e solventes utilizados apresentavam grau comercial ou analítico sendo empregado sem tratamento prévio (Tabela 1). Após o uso, os reagentes foram descartados em recipientes apropriados para posterior tratamento para reutilização ou descarte final.

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados.

Composto	Observações
Ácido Clorídrico (HCl)	Synth (solução 36,5%)
Metanol (CH ₃ OH)	Vetec (99,8%)
Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	Vetec (99,8%)
Tungstato de sódio di-hidratado (Na ₂ WO ₄ •H ₂ O)	Química Moderna (99%)
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Vetec (98%)
Ácido Palmítico (CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH)	Sigma Aldrich (99%)
Amônia Aquosa (NH ₃)	Vetec (28%)
<i>Para</i> -tungstato de amônio (NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆	Sigma Aldrich (99%)
Ácido fluorídrico (HF)	Vetec (40%)
Ácido Palmítico (CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH)	Sigma Aldrich (99%)
Placas de sílica gel suportada em alumínio para cromatografia	Analtech 0,25 mm
Ácido Nítrico (HNO ₃)	Altech (30%)

III.2 SÓLIDOS SUPORTE

Sílica mesoporosa

A sílica empregada neste trabalho foi a adquirida com o fabricante Fuji Silysia Co. comercializada na forma de esferas (tamanho de aglomerados de 1,7-4,0 mm) e nomeada pelo fabricante como “Cariact Q-15” e nesse trabalho como Q15 com área superficial específica de 200 m² g⁻¹, volume de poro de 1,0 g mL⁻¹ e diâmetro dos poros de 15 nm.

Esferas de vidro

As esferas de vidro foram comercialmente adquiridas como “Esferas de Vidro em Soda Cal”, com diâmetro de partícula de 4 a 5 mm, ou seja, tamanho das partículas muito semelhantes aos da sílica Q15, porém com densidade de 2,5 g/cm³ por não ser um material poroso. Mediante o fornecedor, as esferas têm em sua composição a presença de diversos óxidos, entre os principais o SiO₂, Na₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, etc, ou seja, não é um material puro em composição quanto a sílica Q15, porém é classificado como inerte.

III.3 EQUIPAMENTOS DE PEQUENO PORTE

Todos os equipamentos de pequeno porte utilizados neste trabalho estão disponíveis na Universidade Federal do Paraná e laboratórios do Departamento de Química (Tabela 2).

Tabela 2: Equipamentos em geral.

Equipamento	Marca
Estufas de 50 a 200 °C	Neuni
Agitador mecânico	Heidolph RZR1 (35-250 min ⁻¹ , 280-2200 min ⁻¹)
Mufra	Carbolite
Agitador magnético com chapa aquecedora	Corning PC-420D
Centrífuga 3000 RPM	Cientec CT 6000
Reator autoclave de 50 mL	Parr®
Reator solvotérmico de 50 mL	Fabricação própria
Desionizador de água miliQ	Elga Purelab Classic

III.4 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas em Espectrofotômetro BOMEN (equipamento disponível no DQ/UFPR) na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ sendo as amostras empastilhadas com KBr seco. A mistura

de análise foi preparada na proporção de 1% pela adição de 0,01 g de amostra sólida pulverizada com 1,0 g de KBr. Os espectros foram coletados com uma resolução de 8 cm^{-1} e acumulação de 32 scans.

Espectroscopia vibracional no infravermelho em célula de refletância difusa (DRIFT)

As análises de DRIFT foram realizadas em um equipamento ThermoNicolet 6700 com detector sob temperatura de nitrogênio líquido equipamento disponível no DQ/UFPR) na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros foram coletados com uma resolução de 8 cm^{-1} e acumulação de 32 scans.

Difratometria de raios X de pó (DRX)

Para as medidas de difração de raios X de pó, as amostras sólidas preparadas foram colocadas em um porta-amostra de vidro e analisadas utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 30 mA (Cu-K α = $1,5418\text{ \AA}$) com uma velocidade de aquisição de 2° min^{-1} (equipamento disponível no DF/UFPR).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX) foram conduzidas nos equipamentos JEOL/JSM-6360-LV e também no equipamento TESCAN VEGA3 LMU, ambos no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Para analisar os sólidos de sílica mesoporosa, foi necessário como preparo da amostra, cortando uma partícula do sólido esférico ao meio com o auxílio de um estilete e fixar uma das metades em um porta-amostra de alumínio utilizando uma fita adesiva de cobre do sólido e assim possibilitando fazer as imagens de microscopia tanto nas bordas como no centro da parte interna das partículas.

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e Difração de elétrons em área selecionada (SAED)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e as análises cristalográficas por difração de elétrons em área selecionada (SAED) foram conduzidas no equipamento JEOL/JEM 1200 EX-II com uma tensão de 100 kV ou 120 kV, no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Quando a amostra analisada era sílica, a partícula esférica de sílica foi triturada em almofariz e disperso

aproximadamente 5 mg em etanol com o auxílio de um ultrassom. Desta suspensão coletou-se uma gota e fez-se a deposição sobre a grade de cobre (Copper Grids, 300 Mesh) de modo que as partículas do sólido ficassem retidas no suporte.

Determinação do teor de tungstênio utilizando a técnica de ICP-OES

A análise de ICP-OES foi utilizada para a determinação do teor de W nos sólidos catalíticos preparados utilizando como suporte a sílica mesoporosa. Esta análise foi realizada em um espectrômetro Thermo Scientifici CAP 6500. A concentração de W foi determinada pelo uso de uma curva de calibração externa a partir de soluções do Na_2WO_4 como padrão interno. Equipamento disponível no Laboratório de Química Ambiental, no Departamento de Química da UFPR.

Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As medidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram realizadas em um equipamento VG ESCA 3000 com pressão base de 2×10^{-10} mbar. A radiação empregada foi a do Mg K α (1253,6 eV) e a resolução dos dados adquiridos foi de 0,8 eV. A energia foi calibrada utilizando o nível de Fermi e o orbital 1s do carbono a 284 eV. Os espectros foram normalizados para uma intensidade máxima após a subtração dos ruídos de fundo. O tratamento matemático realizado nos espectros de xps obtidos (deconvolução dos espectros experimentais) foi baseado na largura máxima a meia altura de cada pico de 1,4 eV A 2,0 eV e a diferença de energia de ligação entre OS PICOS DE $\text{W}4f_{5/2}$ e $\text{W}4f_{7/2}$ foi de 2.1 eV, a razão das intensidades do acoplamento spin-órbita para o $\text{W}4f_{5/2}$ e $\text{W}4f_{7/2}$ ($I(f_{7/2}):I(f_{5/2})$) foi de 4:3, e a diferença entre a energia de ligação do pico $\text{W}^{5+}4f_{7/2}$ sobre o pico $\text{W}^{6+}4f_{7/2}$ foi entre 0.9-1.1 eV.

Espectrometria de energia dispersiva (EDS)

Análise de EDS foram efetuadas no equipamento JEOL-JEM 1200 – 100 kV e também no equipamento TESCAN VEGA3 LMU, ambos no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. As amostras de sílica, assim como no MEV, foram preparadas cortando uma partícula do sólido esférico ao meio com o auxílio de um estilete e com o auxílio de uma fita adesiva de cobre uma das metades do sólido foi fixada em um porta amostra de alumínio e assim possibilitando fazer as imagens de microscopia tanto nas bordas como no centro da parte interna das partículas.

Espectroscopia Eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS)

Os espectros de UVVIS foram registrados em Espectrofotômetro de UVVIS Varian Cary 100. As amostras de sílica foram previamente trituradas com um pistilo e um almofariz e depois devidamente dispostas em um porta amostras Teflon® com 4 cm de diâmetro externo e 1 cm de diâmetro interno. A faixa de comprimentos de onda de varredura utilizada foi entre 200 a 800 nm.

Área Superficial

A área superficial específica e o tamanho médio dos poros dos sólidos sílica mesoporosa foram determinados aplicando os métodos BET e NLDFT, respectivamente, às isotermas de adsorção de N₂ a -196,15 °C. As análises foram obtidas em um aparelho QUANTACHROME, modelo NOVA 2000e. As amostras do sólido esférico foram previamente degaseificadas a 150 °C sob vácuo por 2 horas. A análise foi realizada sem a necessidade de modificação do sólido, sendo as esferas de sílica alocadas dentro de um tubo de quartzo de volume previamente padronizado.

Análises Térmicas

Medidas de análise térmica (termogravimétrica – TGA e análise térmica diferencial - DTA) foram utilizadas para verificar o perfil térmico de decomposição dos compostos, sendo realizadas em um equipamento Mettler-Toledo® TG/SDTA 851, sob fluxo de oxigênio de 50 mL min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na faixa de temperatura de 30 – 1000 °C.

Cromatografia a gás com detector de ionização de chama (CG-FID)

As análises cromatográficas foram realizadas no cromatógrafo de fase gasosa Shimadzu, modelo GC-2010 com sistema automático de injeção de amostra, detector de ionização de chama (FID) e equipado com coluna capilar de sílica fundida, marca Agilent DB-FFAP (polietileno glycol - PEG), com 60 m de comprimento e 0,25 µm de filme líquido.

Cromatografia em camada delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada (CCD) foi realizada em placas de sílica gel suportada em alumínio (Analtech 0,25 mm), A mistura de ésteres obtida nos procedimentos catalíticos foi eluída em uma mistura de tolueno/clorofórmio/acetona (7:2:1) e as placas foram reveladas com iodo sublimado frente a padrões comerciais de ésteres metílicos.

**CAPÍTULO 1: IMOBILIZAÇÃO DE DIFERENTES
COMPOSTOS DE TUNGSTÊNIO EM MATRIZ DE
SÍLICA MESOPOROSA COMERCIAL E ESFERAS
DE VIDRO E USO CATALÍTICO**

1.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

1.1.1 Síntese do ácido tungústico mono e di-hidratado ($WO_3 \cdot nH_2O$)

Para a preparação dos ácidos tungústicos com diferentes graus de hidratação, dependendo das condições de síntese (como temperatura, concentração do ácido, etc.), utilizou-se o método previamente investigado e adotado por Nogueira e colaboradores que prepararam com sucesso os ácidos tungústicos mono e di-hidratados pelo método da acidificação de uma solução de tungstato de sódio com ácido clorídrico [54].

Para a síntese do composto mono-hidratado (com fórmula $WO_3 \cdot 2H_2O$ ou $H_2WO_4 \cdot H_2O$) em um erlenmayer de 250 mL adicionou-se 20 g de tungstato de sódio di-hidratado ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) em 40 mL de água desionizada e posteriormente 80 mL de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹. Imediatamente após a mistura dos reagentes observou-se a formação de uma emulsão amarela a qual foi mantida sob agitação mecânica vigorosa durante 3 horas a temperatura de 20 °C. O sólido foi lavado quatro vezes com porções de 150 mL de água desionizada, centrifugado a 3.500 RPM e seco em estufa por 8 horas a temperatura de 105 °C. O sólido recuperado (massa obtida = 14,38 g e rendimento de 89,4%) foi denominado de denominado **W-122** e foi caracterizado por MEV, DRX, FTIR e UVVIS.

Para a síntese do composto di-hidratado (com fórmula $WO_3 \cdot 3H_2O$ ou $H_2WO_4 \cdot 2H_2O$), procedeu-se de maneira semelhante ao procedimento para a obtenção do composto mono-hidratado, porém os volumes trabalhados foram todos duplicados e após o sólido obtido ter sido lavado 4 vezes com porções de 300 mL de água desionizada, este foi também centrifugado a 3.500 RPM e seco a temperatura ambiente por 5 dias. O sólido resultante foi denominado de **W-148** (massa obtida = 28,5 g e rendimento de 87,7%) e foi caracterizado por MEV, DRX, FTIR, TG e UVVIS.

Parte dos sólidos de ácido tungústico em suas várias formas hidratadas foram também calcinados A 600 °C por 8 h resultando no trióxido de tungstênio de cor verde escura.

1.1.2 Preparação dos sólidos catalíticos baseados em compostos de tungstênio impregnados em diferentes sólidos suporte

1.1.2A Impregnação aquosa do sal de para-tungstato de amônio (APT) em sílica mesoporosa comercial (Q15)

O sólido contendo espécies de tungstênio imobilizadas na matriz de sílica foi preparado por meio da impregnação aquosa de uma solução de *para*-tungstato de amônio (APT) sobre o sólido de sílica comercial Cariat Q15 em uma relação mássica de 15% de tungstênio em relação à massa do sólido de sílica. As condições de reação basearam-se na pesquisa já desenvolvida pelo grupo que conduziram a bons resultados preliminares [33].

Em um erlenmeyer de 250 mL foi adicionado 10,0 g do sólido de sílica Q15 e 150 mL de solução aquosa de APT (2,5 g de APT em 150 mL de água desionizada). A suspensão foi mantida sob agitação mecânica por 15 h a temperatura de 55 °C. Após esse tempo a suspensão de reação foi transferida para um béquer e aquecida a 85 °C até evaporação completa da fase líquida. A fase sólida foi seca em estufa de circulação de ar a 105 °C por aproximadamente 15 h e posteriormente submetido a tratamento térmico em mufla a 600 °C por 8 h. O sólido resultante foi denominado de **Q15W-180** e caracterizado por ICP-OES, DRX, XPS, BET, FTIR, UVVIS, MEV, EDS, MET e BET.

1.1.2B Impregnação aquosa do sal de tungstato de sódio (Na_2WO_4) em sílica mesoporosa comercial (Q15)

Como alternativa mais barata para a preparação de sólidos catalíticos baseados em compostos de tungstênio suportados em sílica mesoporosa comercial (Q15), utilizou-se também o sal de tungstato de sódio (Na_2WO_4) como fonte de tungstênio em uma relação mássica de 15% de tungstênio em relação a massa do suporte, seguindo a mesma proporção investigada com o sal de *para*-tungstato de amônio (APT) para fins comparativos.

Em um erlenmeyer foi adicionado 10,0 g do sólido Q15 e 150 mL de solução aquosa de Na_2WO_4 (3,0 g do sal em 120 mL de água desionizada). A suspensão foi mantida sob vigorosa agitação mecânica por 15 h a temperatura de 55 °C. O sólido foi separado da solução e lavado 3 vezes com porções de 50 mL de água desionizada e

depois seco em estufa de circulação de ar a 105 °C por 16 h. O sólido denominado **Q15W-123** foi submetido a tratamento térmico a 600 °C por 8 h.

Foram realizadas várias sínteses empregando como precursor de tungstênio o tungstato de sódio, no entanto os sólidos preparados com esse sal de tungstênio não foram caracterizados uma vez que o primeiro teste catalítico não apresentou ganho catalítico considerável e as partículas esféricas de sílica impregnadas como a espécie catalítica apresentaram baixa resistência mecânica e foram totalmente pulverizadas durante a reação catalítica.

1.1.2C Impregnação do ácido tungústico mono-hidratado (W-122) em sílica mesoporosa comercial (Q15)

Uma massa de ácido tungústico mono-hidratado (**W-122**, 3,0 g) foi adicionado em um béquer de 250 mL seguido da adição de 70 mL de água desionizada. Após alguns minutos em agitação foi adicionado 10 g da sílica mesoporosa comercial (Q15) e a suspensão foi mantida sob vigorosa agitação mecânica por 16 horas a 55 °C. Posteriormente a suspensão foi aquecida em chapa de aquecimento a 85 °C sob agitação mecânica até evaporação total do líquido. O sólido remanescente foi seco em estufa a 105 °C por 16 horas e posteriormente submetido a tratamento térmico a 600 °C por 8 horas. O sólido obtido foi denominado **Q15W-145** e caracterizado por ICP-OES, DRX, XPS, BET, FTIR, UVVIS, MEV, EDS, MET e BET.

1.1.2D Impregnação do ácido tungústico di-hidratado (W-148) em sílica mesoporosa comercial (Q15)

Foi realizada uma primeira tentativa de impregnação de tungstênio no sólido de sílica mesoporosa comercial (Q15) tendo como precursor o ácido tungústico di-hidratado (**W-148**). Nessa primeira tentativa utilizou-se metodologia idêntica à adotada no procedimento de impregnação de ácido tungústico mono-hidratado (1.1.2C). O sólido foi denominado **Q15W-157** e não foi caracterizado uma vez que não se obteve um bom desempenho catalítico na sua utilização preliminar na reação de esterificação do ácido palmítico.

Foi realizada então uma segunda tentativa de impregnação de tungstênio no sólido de sílica mesoporosa comercial (Q15). Em um béquer de 250 mL foi adicionado 1,5 g do ácido tungústico di-hidratado (**W-148**) e 70 mL de uma solução de amônia aquosa 0,5 mol L⁻¹. Após alguns minutos sob agitação mecânica foi adicionado 10 g da sílica mesoporosa comercial (Q15) e manteve-se a suspensão sob vigorosa agitação mecânica por 16 horas a 55 °C. A suspensão foi então aquecida em chapa de

aquecimento a 85 °C sob agitação mecânica até evaporação total do líquido. O sólido remanescente foi seco em estufa a 105 °C por 16 horas e posteriormente submetido a tratamento térmico a 600 °C por 8 horas. O sólido foi denominado **Q15W-183** e caracterizado por ICP-OES, DRX, XPS, BET, FTIR, UVVIS, MEV, EDS, MET e BET.

Com o intuito de se obter mais sólido catalítico, o sólido **Q15W-245** foi também preparado e caracterizado de maneira idêntica ao sólido **Q15W-183**.

Além da preparação dos sólidos **Q15W-180**, **Q15W-123**, **Q15W-145**, **Q15W-157**, **Q15W-183** e **Q15W-245**, outros sólidos foram preparados pela impregnação de compostos de tungstênio nas esferas de sílica (**Anexo 1**). No entanto, seja por não apresentarem propriedades adequadas quanto a sua caracterização, seja por não apresentarem resultados catalíticos esperados, estes foram descartados e somente os sólidos aqui relacionados serão discutidos nessa tese.

1.1.2E Impregnação do ácido tungstístico di-hidratado ($\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sólido W-148) no suporte de esferas de vidro

Para fazer a imobilização de compostos de tungstênio no suporte de esferas de vidro a fim de comparar o sólido resultante com os sólidos obtidos usando a sílica mesoporosa, utilizou-se metodologia idêntica a adotado para a preparação do sólido **Q15W-245**.

Em um béquer de 250 mL foi adicionado 1,5 g do ácido tungstístico di-hidratado (**W-148**) e 70 mL de uma solução de amônia aquosa 0,5 mol L⁻¹. Após alguns minutos sob agitação mecânica foi adicionado 10 g das esferas de vidro e manteve-se a suspensão sob vigorosa agitação mecânica por 16 horas a 55 °C. A suspensão foi então aquecida em chapa de aquecimento a 85 °C sob agitação mecânica até evaporação total do líquido. O sólido remanescente foi seco em estufa a 105 °C por 16 horas e posteriormente submetido a tratamento térmico a 600 °C por 8 horas. O sólido foi denominado **VW-376** e foi caracterizado por BET, MEV, MET, ICP-OES, EDS, FTIR e UVVIS e também investigado quando ao seu desempenho catalítico na reação de esterificação do ácido palmítico.

1.1.3 Determinação da acidez dos sólidos pelo ensaio de adsorção de piridina e posteriormente análise por infravermelho em célula de refletância (DRIFT)

Para a realização do ensaio para determinação dos sítios ácidos, foi necessário primeiramente triturar os sólidos em almofariz até obtenção de um pó, depois coletar uma amostra do sólido de aproximadamente 1,0 g foi adicionada em um cadinho de

porcelana e aquecida em mufla a 300 °C por 3 h. Ao final do tempo de calcinação, a amostra foi imediatamente transferida para um dessecador contendo um bquer com aproximadamente 100 mL de piridina. O dessecador foi evacuado a aproximadamente 600 mmHg. Após 2 h em repouso no dessecador saturado com a piridina volatilizada (volatilização favorecida pelo aquecimento do sistema após os cadinhos saírem da mufla ainda quentes). Posteriormente a amostra foi transferida para uma vidraria do tipo “U” e foi submetida a um fluxo contínuo de nitrogênio por pelo menos 1 h para retirar o excedente de piridina fisicamente fisisorvida no sólido. Após isso a amostra foi condicionada a um frasco eperndorf e analisada posteriormente por DRIFT.

1.1.4 Determinação do teor de tungstênio utilizando a técnica de ICP-OES

A determinação do teor de tungstênio nos sólidos sintetizados foi feita com o auxílio de procedimentos típicos de abertura das amostras em condições drásticas. Todos os sólidos preparados foram analisados conforme descrito a seguir.

Uma amostra do sólido de sílica contendo tungstênio (aproximadamente 100 mg) foi colocada em um frasco de teflon e dissolvidas com 1,0 mL de HF 40% (m/v) em banho-maria a 85 °C até a completa evaporação do ácido. Em seguida, adicionou-se 1,0 mL de ácido nítrico concentrado e manteve-se o aquecimento para a total eliminação dos ácidos remanescentes. Após isso foi adicionado aproximadamente 0,5 mL de solução de NaOH 8,3 mol L⁻¹ e deixado secar em banho-maria a 85 °C. Em seguida foi adicionada água bidestilada para solubilização do sólido resultante. A solução foi transferida para um balão de 100 mL que foi completado com água bidestilada. Dessa solução 1,0 mL foi transferido para um balão volumétrico de 25 mL seguido da acidificação pela adição de uma gota de HNO₃ concentrado. A solução foi avolumada com água e em seguida, submetida à análise quantitativa por ICP-OES.

1.1.5 Reações catalíticas de esterificação

Os sólidos preparados foram avaliados como catalisadores em reações de esterificação do ácido palmítico com metanol em condições de reação já adotadas pelo grupo de pesquisa (reator solvotermico) [7,11,12], a fim de se avaliar comparativamente os resultados obtidos com os trabalhos já desenvolvidos e também para poder aproveitar a expertise do grupo aplicando O sistema em uma nova condição, reator autoclave (Parr®).

1.1.5A Reator solvotérmico

O reator solvotérmico de 50 mL (Figura 18) é composto por um copo de aço inoxidável fechado com uma tampa também de aço inoxidável contendo um disco de teflon que permitiu a total vedação do sistema quando a tampa for totalmente rosqueada. Este reator contendo os reagentes da reação catalítica foi aquecido em banho de óleo previamente aquecido em uma chapa de aquecimento e agitado via agitador magnético. Neste sistema os produtos e reagentes ficaram hermeticamente fechados sob agitação e sob constante pressão de vapor do álcool (sistema solvotérmico).

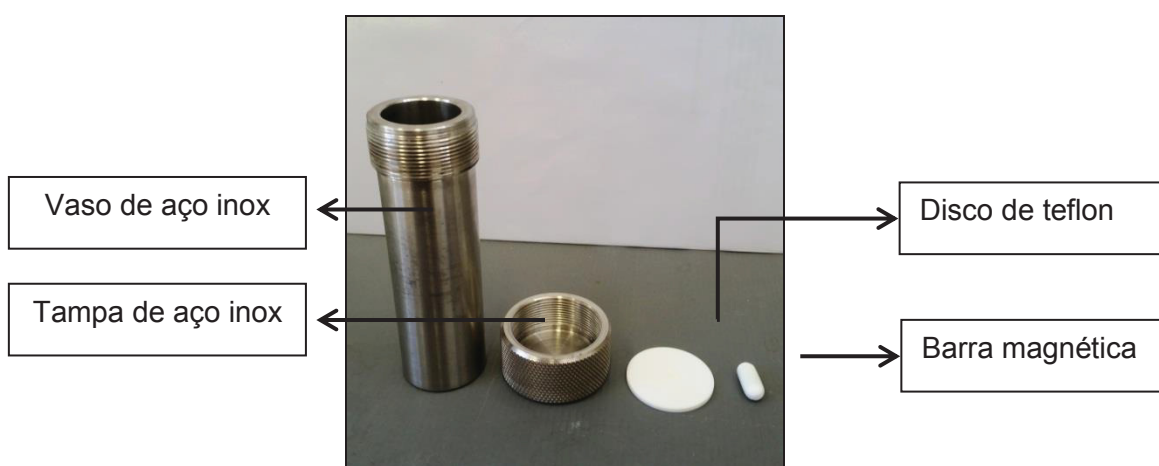


Figura 18: Sistema solvotérmico de 50 mL utilizado nos testes de avaliação da atividade catalítica nas reações de esterificação.

Inicialmente os reagentes (catalisador, ácido e metanol nas quantidades desejadas) foram adicionados dentro do reator junto com a barra magnética (Figura 1). O reator foi fechado e para garantir a total vedação do sistema foi aplicado previamente fita Teflon® em sua rosca. O reator foi colocado dentro de um banho de óleo previamente aquecido na temperatura de reação e após 30 minutos de equilíbrio térmico de todo o sistema (uma vez que esse foi o tempo estimado previamente para que o sistema todo entrasse em equilíbrio na temperatura desejada) o tempo de reação foi contado. Nos estudos catalíticos utilizou-se como condições padrão de reação: a) proporção em quantidade de matéria metanol/ácido palmítico de 12:01; b) quantidade de catalisador magnetita de 10% em relação a massa de ácido graxo; c) temperatura de reação de 120 °C e d) tempo de reação de 6 horas.

Como exemplo de quantidades utilizadas nesses testes catalíticos podem ser citados: dentro do vaso de aço inoxidável foram adicionados aproximadamente 12,5 g

de ácido palmítico, 24 mL de metanol e 1,25 g de sólido o qual foi fechado e depositado em banho de óleo previamente aquecido a 120 °C e mantido a reação por 6 horas sob agitação magnética, como mostra a Figura 19.



Figura 19: Sistema de aquecimento do reator solvotérmico utilizado nas reações de esterificação.

Ao término do tempo de reação o reator foi removido do banho de óleo e transferido para um banho de água para ser resfriado até temperatura de aproximadamente 35 °C possibilitando a abertura do sistema. O produto da reação foi então transferido em sua totalidade para um balão volumétrico de 100 mL e o vaso de reação e o catalisador foram lavados com etanol para remover toda a solução remanescente e os solventes de lavagem foram adicionados também ao balão que posteriormente foi aferido com etanol. Desta solução coletou-se alíquotas de 2 mL que foram tituladas com solução aquosa de NaOH 0,05 mol L⁻¹ previamente padronizada com biftalato de potássio, utilizando como indicador algumas gotas de fenolftaleína.

O mesmo procedimento foi adotado nas reações controle empregando como catalisador a sílica Q15 sem tungstênio impregnado ou na ausência de qualquer espécie catalítica. Todas as reações foram avaliadas em ao menos duplicata.

1.1.5B Reator autoclave (Parr®)

Os experimentos catalíticos em reações de esterificação também foram realizados utilizando um reator autoclave do tipo *batch* pressurizado da marca Parr®, com volume de 50 mL, em aço inoxidável contendo sistema de agitação mecânica e aquecimento por sistema de resistência elétrica e um CLP (Controlador Lógico

Programável) o qual, por meio de termopares, monitorou e manteve constante a temperatura interna do reator (Figura 20).



Figura 20: Modelo de Reator autoclave (Parr®) de 50 mL utilizado para as reações catalíticas de esterificação.

O reator foi carregado com ácido graxo, metanol e o sólido catalítico nas mesmas proporções adotadas no emprego do reator solvotérmico (item 1.1.4A), uma vez que os volumes dos destes reatores são os mesmos e seguindo as mesmas condições de operação.

Por instrução de segurança do fabricante tomou-se como precaução não utilizar uma quantidade de reagentes que ultrapassasse 75% do volume total do reator. Após carregado com os reagentes, o reator foi aquecido até a temperatura de reação e mantido sob agitação mecânica a 650 rpm, nível máximo permitido pelo equipamento.

Dado o tempo de reação, desligou-se o aquecimento e aguardou-se o seu resfriamento até cerca de 39 °C de temperatura interna para sua posteriormente abertura. A fase líquida da reação foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL. Efetuou-se a lavagem do catalisador com etanol sendo as soluções de lavagem também transferida para o balão volumétrico de 100 mL que ao final foi aferido com etanol. Dessa solução coletou-se alíquotas de 2 mL que foram tituladas com solução aquosa de NaOH 0,05 mol L⁻¹ previamente padronizada com biftalato de potássio, utilizando como indicador algumas gotas de fenolftaleína [9].

O mesmo procedimento foi adotado nas reações controle empregando como catalisador a sílica Q15 sem tungstênio impregnado ou na ausência de qualquer espécie catalítica. Todas as reações foram avaliadas em ao menos duplicata.

1.1.6 Caracterização dos produtos de reação

1.1.6A Índice de acidez

O grau de conversão do ácido palmítico nos respectivos ésteres palmitato de metila a partir das reações de esterificação obtidos sob pressão de vapor do metanol, foram avaliados pelo método Ca-5a-40 AOCS para o índice de acidez [87].

Neste procedimento, coletou-se todo o material proveniente de cada reação e transferiu para um balão volumétrico de 100 mL, o qual foi aferido com etanol. Para a titulação da quantidade de ácido remanescente, coletou-se 2 mL da solução previamente preparada e dissolveu-se em 10 mL de etanol. A solução foi titulada com uma solução aquosa de NaOH 0,05 mol L⁻¹ previamente padronizada [9].

O teor de conversão em ésteres foi calculado pela diferença entre a acidez inicial do sistema e a remanescente após a reação. As titulações foram feitas ao menos em triplicata de cada reação. Foi feita também a titulação do solvente da reação a fim de se descontar a possível acidez resultante de outros reagentes.

1.1.6B Cromatografia em fase gasosa com detector de Ionização de Chama

Para a análise de cromatografia em fase gasosa, foi utilizado como solvente o heptano e a determinação da quantidade de produto foi feita por meio da padronização interna. As curvas de calibração para a padronização interna foram obtidas utilizando diferentes concentrações de palmitato de metila padrão com a adição de um padrão interno nonadecanoato de metila.

A quantificação do produto de reação foi feita pela análise das soluções de reação resultantes das reações catalíticas. Amostras de cerca de 4 a 5 mL (da solução do total de 100 mL do volume de reação presente no balão de 100 mL conforme descrito nos itens (1.1.4A) e (1.1.4B) foram previamente secas em rotoevaporador para a remoção do álcool (metanol e etanol) e da água. As amostras foram solubilizadas em 10 mL de n-heptano e em seguida 100 µL dessa amostra diluída foi transferido para um balão volumétrico de 10 mL que foi preenchido com n-heptano e uma alíquota de 1,0 mL foi transferido para um vial, contendo 200 µL de solução do padrão interno (heptadecanoato de metila).

Para análise foi injetado 1 µL de amostra com razão de splitting de 1:30 utilizado hélio como gás de arraste, mantendo-se o fluxo constante. As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas em 270 °C e 250 °C, respectivamente. O aquecimento da coluna foi programado com temperatura inicial de 180 °C por 2 min,

seguida de aquecimento a $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $202\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo por 2 min e $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, totalizando 51 min. de análise.

1.1.7 Avaliação cinética da reação catalítica

Foi feita a avaliação cinética de reação catalítica de esterificação de ácido palmítico. Para tanto, foi escolhido o sólido **Q15W-245**. Foram feitas reações catalíticas em reator autoclave (Parr®), conforme descrito no item (1.1.4B) em tempos determinados. O mesmo procedimento foi adotado nas reações controle empregando como catalisador a sílica Q15 sem tungstênio impregnado. Todas as reações foram avaliadas em ao menos duplicata.

1.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.2.1 Caracterização da sílica esférica mesoporosa comercial Cariat Q15

Antes dos estudos de impregnação de diferentes compostos de tungstênio no sólido de sílica mesoporosa Q15 (comercialmente denominada Cariat Q15), foram feitos alguns ensaios de caracterização do material comercial.

1.2.1A Caracterização da sílica comercial Q15 quanto ao diâmetro de partícula

A sílica mesoporosa Q-15 é comercializada na forma de esferas e antes da sua utilização foi feita a determinação do tamanho médio das esferas por meio da medida direta de cerca de 250 partículas selecionadas aleatoriamente utilizando um micrômetro. A imagem ampliada das partículas de sílica Q15 puras e o histograma com o tamanho médio das partículas (Figuras 21 e 22, respectivamente) mostram que o sólido tem um perfil esférico padrão entre as partículas e o diâmetro médio de cada partícula é de aproximadamente 3,3 a 3,6 mm e esse diâmetro corresponde a aproximadamente 74% das partículas analisadas.



Figura 21: Imagem das partículas de sílica mesoporosa Q15.

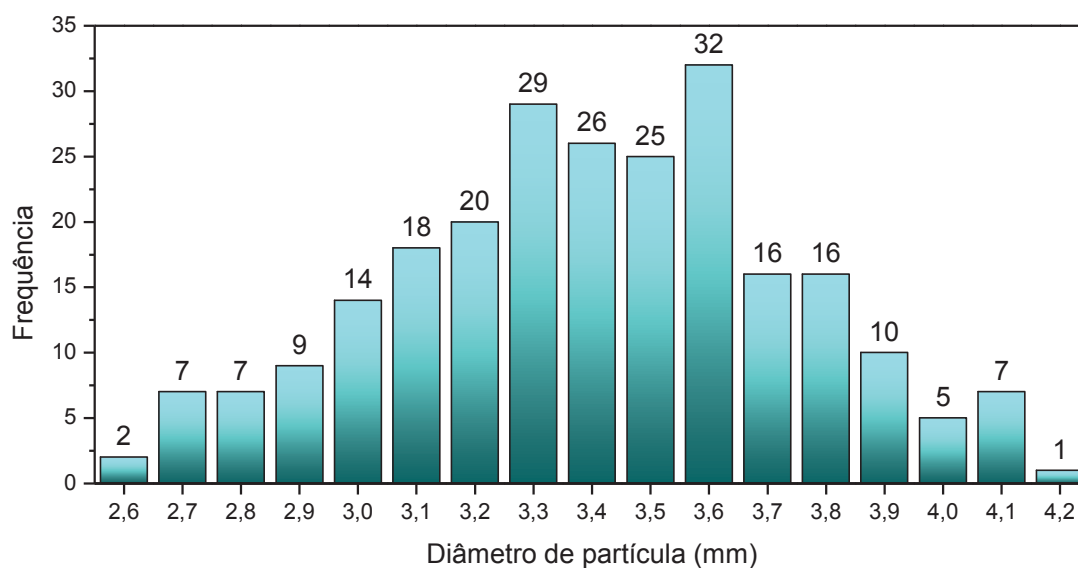


Figura 22: Histograma do tamanho das partículas de sílica mesoporosa Q15.

1.2.1B Caracterização da sílica comercial Q15 quanto a análise textural

O sólido de sílica mesoporosa Q15 apresenta isoterma de adsorção do *Tipo V* com histerese do tipo H1 (Figura 23a) que são características de materiais mesoporosos que apresentam poros com tamanho entre 2 a 50 nm de acordo com a classificação da IUPAC [41].

A Figura 23b mostra a curva de distribuição de tamanho de poros para a sílica mesoporosa Q15, a qual confirma que o sólido é mesoporoso segundo a classificação IUPAC [41], sendo esses poros com tamanho predominante entre 10 e 17 nm.

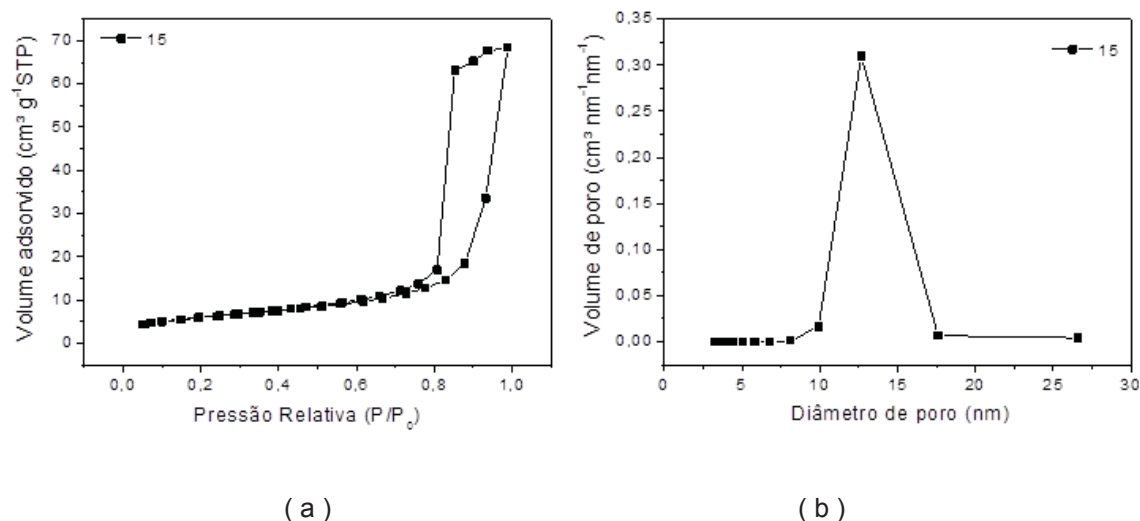


Figura 23: (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os sólidos de esferas de sílica mesoporosa Q15 e (b) curva de distribuição de tamanho de poros calculada por NLDFT da sílica mesoporosa Q15.

1.2.1C Caracterização da sílica Q15 por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) Difração de elétrons em área selecionada SAED

A imagem de MET da sílica mesoporosa Q15 (Figura 24) pulverizada mostra uma morfologia do pó predominantemente com bordas arredondadas e com poros não homogêneos assim como observado na análise textural. As partículas apresentam na sua grande maioria de tamanho entre 10 a 15 nm.

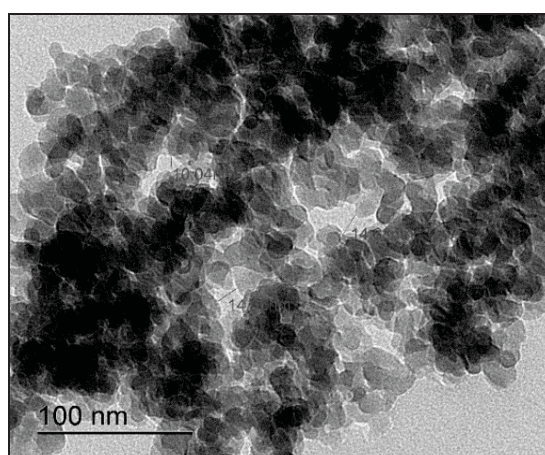


Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da sílica mesoporosa Q15.

As imagens de microscopia eletrônica de campo claro quanto de campo escuro possibilitam observar a ausência de pontos brilhantes e intensos, que indicam a presença de espécies cristalinas no sólido Q15 (Figura 25), indicando que o material comercial apresenta certa pureza quanto a presença de metais em sua estrutura.

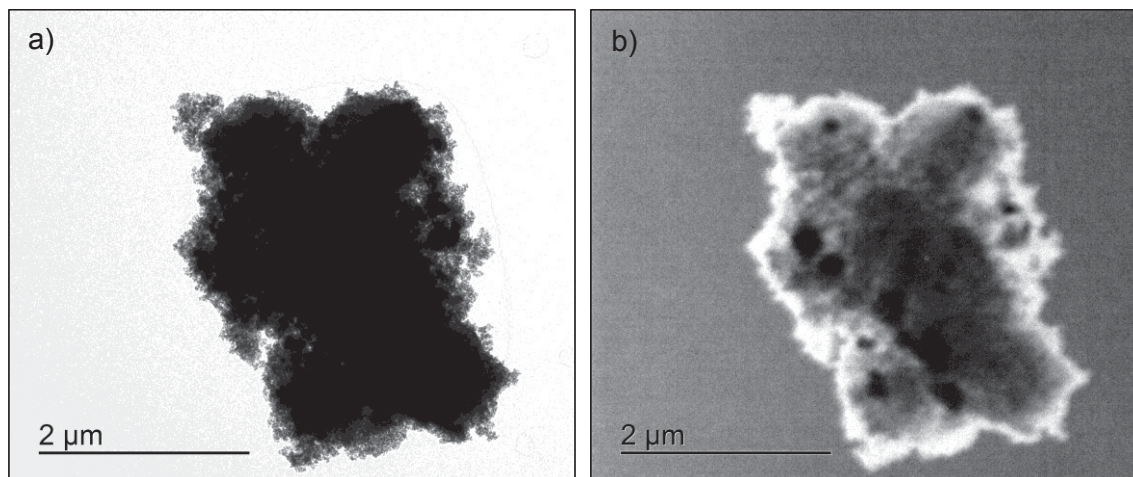


Figura 25: Imagens de TEM com análise de EDS do sólido Q15 puro: (a) campo claro (b) campo escuro.

Esta informação sobre a ausência de compostos cristalinos no sólido Q15 puro, fica evidente na análise de SAED (Figura 26) no qual apresenta somente um luz intensa no meio da imagem que vai enfraquecendo gradativamente em direção as bordas, não apresentadndo pontos intensos, brilhantes e distribuídos de forma organizada, indicando que esta amostra é amorfa.

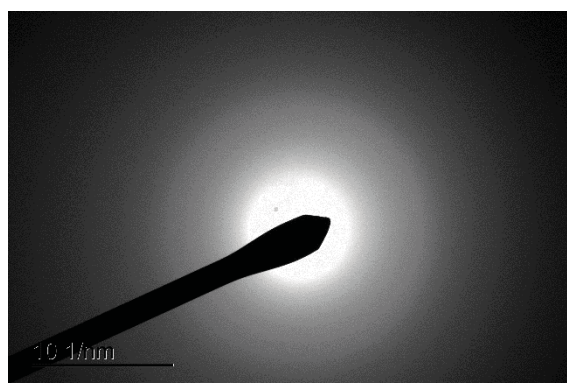


Figura 26: Imagem da sílica mesoporosa Q15 pura por SAED não apresentando pontos de luz intensos, indicando que o sólido é amorfo e puro.

1.2.1D Caracterização da sílica Q15 por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem de MEV da sílica mesoporosa Q15 (Figura 27) pulverizada, mostra grãos de bordas arredondadas e homogêneos como esperado em toda extensão da amostra.

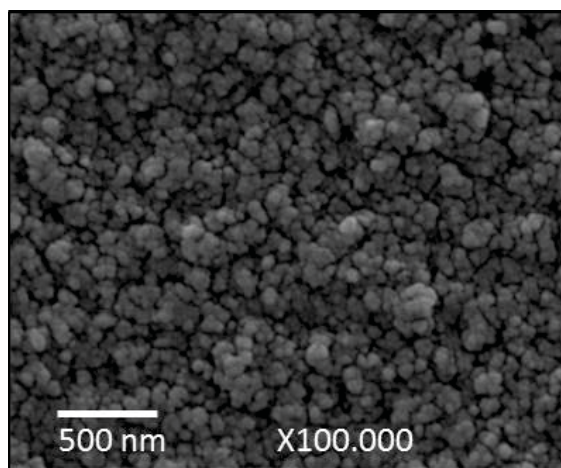


Figura 27: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sílica mesoporosa Q15. A imagem mostra a parte interna da partícula esférica que foi cortada ao meio e fixada no porta amostra com uma fita de carbono.

1.2.2 Preparação e caracterização dos ácidos tungsticos ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Como uma nova alternativa barata para impregnação de tungstênio no suporte de sílica comercial para a obtenção de sólidos catalíticos, preparou-se o ácido tungstico mono e di-hidratado ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) utilizando método de Nogueira e colaboradores [54].

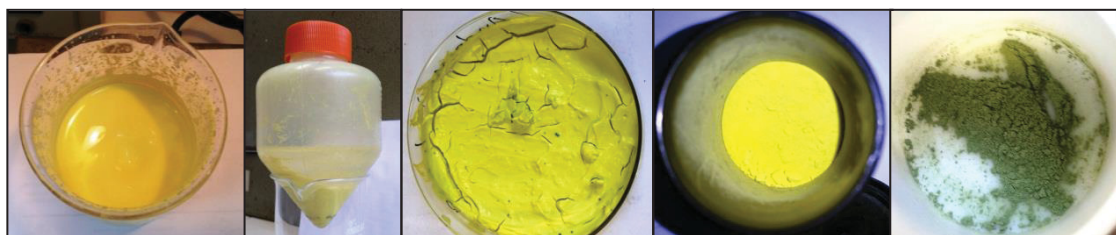
Os ácidos tungsticos são compostos bem conhecidos com a fórmula geral $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A síntese desses compostos com $n = 0.33, 0.5, 1$ ou 2 já foram relatadas [42]. A estrutura dos ácidos tungsticos é composta por unidades básicas de octaedro WO_6 ligados pelo compartilhamento dos oxigênios dos seus vértices, como observado também no trióxido de tungstênio [48].

Como os ácidos tungsticos podem ser obtidos com diferentes graus de hidratação, dependendo das condições de síntese (como temperatura, concentração do ácido, etc.), utilizou-se o método previamente investigado e adotado por Nogueira e colaboradores que prepararam com sucesso os ácidos tungsticos mono e di-hidratados (Equação 1) [54].

Nas sínteses descritas nesse trabalho foram obtidos sólidos amarelos na forma de grandes aglomerados, os quais foram triturados em partículas menores em almofariz (Figura 28). Nessa etapa do trabalho, os sólidos de fórmula geral $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foram preparados e caracterizados por diferentes técnicas que confirmaram a sua obtenção.



Equação 1



(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Figura 28: Imagens do sólido de ácido tungústico obtido pelo método de Nogueira [36]. (a) Produto obtido da síntese; (b) processo de lavagem e centrifugação; (c) processo de secagem; (d) produto triturado em partículas menores e (e) sólido de ácido tungústico calcinado a 600 °C por 8 h.

O processo de calcinação do ácido tungústico em suas várias formas hidratadas resulta no trióxido de tungstênio de cor verde escura (Figura 28e) [48].

1.2.2A Caracterização dos ácidos tungústicos ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os sólidos de ácido tungústico preparados foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Os resultados estão apresentados nas figuras 7 a 9 e na Tabela 3.

Tabela 3: Bandas vibracionais e atribuição FTIR esperadas para os sólidos de ácidos tungústicos preparados nesse trabalho ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [38,45].

Bandas observadas (cm^{-1})	Atribuição
665 – 813	W-O-W
910 – 1100	W-OH ₂ estiramento terminal
1466 – 1626	H ₂ O estrutural
3470 – 3494	O-H estiramento, H ₂ O

O espectro vibracional na região do infravermelho do ácido tungústico mono-hidratado denominado **W-122** (Figura 29, linha vermelha) mostra bandas na região de 3550 e 3100 cm^{-1} que estão relacionadas aos estiramentos -OH (simétricos e assimétricos) dos grupos hidroxilas de moléculas de água coordenadas, enquanto uma banda a 1606 cm^{-1} corresponde a moléculas de água estruturais. Segundo Nogueira [54], as bandas infravermelhas fracas em 1010 e 918 são atribuídas ao estiramento da ligação W=O. Além disso, uma banda forte e larga entre 708 cm^{-1} e um ombro a 635 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibrações de estiramento W-O-W [43,46,84]. O CO_2 identificado é decorrente das próprias condições da análise.

A principal diferença entre os compostos mono e di-hidratado refere-se as bandas de vibração de moléculas de água coordenadas a estrutura do suporte, possivelmente a ligação W-OH₂. O espectro de FTIR do composto com duas moléculas de água (**W-148**) apresenta três bandas em 915, 940 e 1005 cm^{-1} e o composto com uma molécula (**W-122**) apenas uma em 947 cm^{-1} , fato visivelmente perceptível na Figura 29 e mais detalhado na Figura 30.

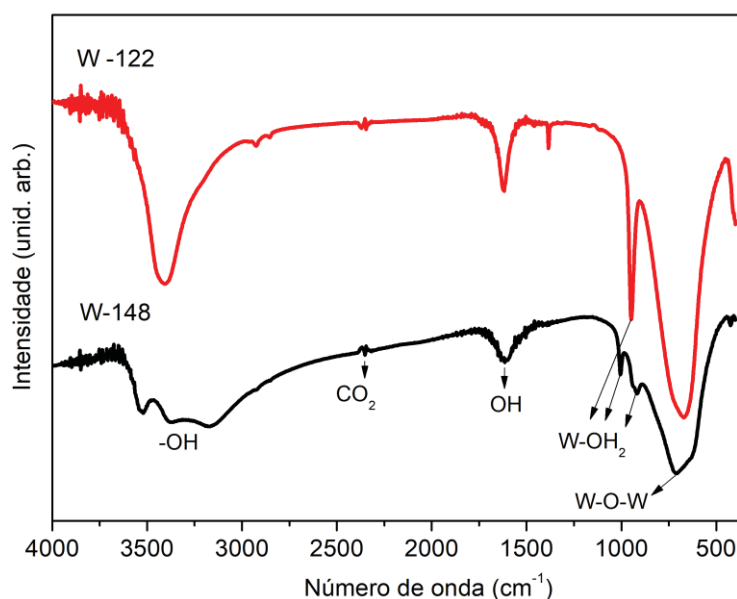


Figura 29: Espectro vibracional na região do infravermelho dos sólidos de ácido tungústico mono-hidratado (**W-122**, linha vermelha) e di-hidratado (**W-148**, linha preta) preparados nesse trabalho.

Espera-se que a espécie de tungstênio presente na sílica resultante da reação de impregnação seguida de calcinação seja o trióxido de tungstênio. Em alta temperatura e atmosfera oxidativa, o trióxido de tungstênio é formado pela

decomposição do ácido tungústico. Sendo assim, espera-se observar diferenças consideráveis no espectro de FTIR dos sólidos dos ácidos antes e após a calcinação. De fato, observa-se na Figura 30 que ocorreu o desaparecimento das bandas relativas às moléculas de água coordenadas ao ácido tungústico, confirmando a formação do trióxido de tungstênio [59,75].

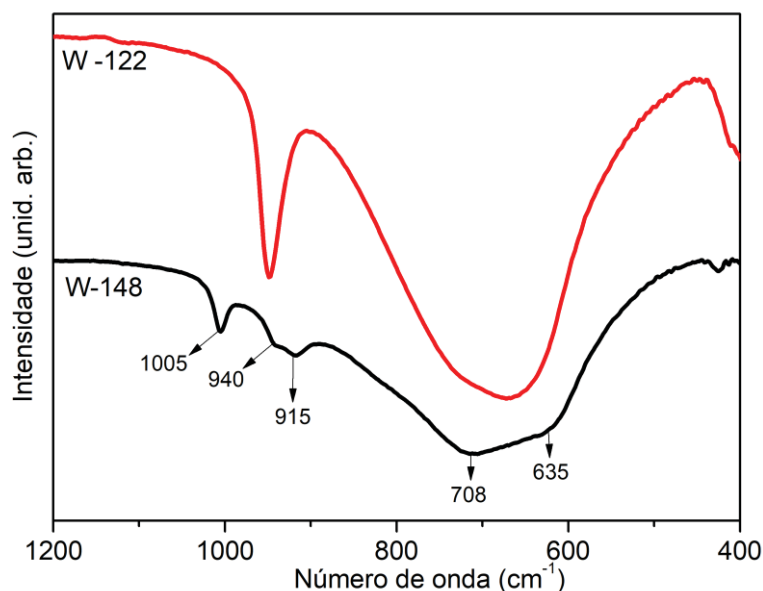


Figura 30: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido tungústico mono-hidratado (**W-122**, linha vermelha) e di-hidratado (**W-148**, linha preta), evidenciando as bandas entre 400 e 1200 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR na Figura 31 mostram as análises dos sólidos de ácidos tungústicos resultantes do processo de calcinação (600 °C por 8 h).

Pode ser observado para ambos os sólidos resultantes semelhante perfil espectral, uma banda larga na região de 833 cm^{-1} além de outras bandas em 772 cm^{-1} e em ombro a 665 cm^{-1} que podem ser atribuídas as vibrações de estiramento O-W-O indicando que os sólidos de ácido tungústico calcinados sob essas condições experimentais sugerem ao WO_3 [75,89].

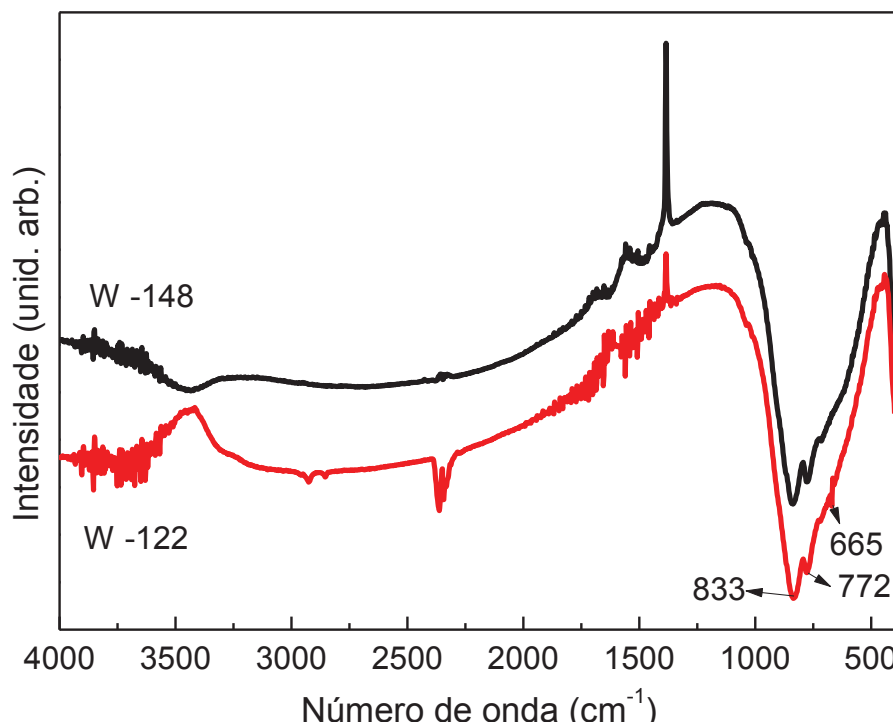


Figura 31: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido tungústico mono-hidratado (**W-122**) (linha vermelha) e di-hidratado (**W-148**) (linha preta) após calcinados a 600 °C por 8 horas.

1.2.2B Caracterização dos ácidos tungústicos ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) por difratometria de raios X (DRX)

Os sólidos de ácido tungústico preparados foram analisados por difratometria de raios X (DRX) e são apresentados nas Figura 32 e 33.

A Figura 32 mostra o difratograma de raios X de pó do ácido tungústico mono-hidratado denominado de sólido **W-122**. Nessa síntese a secagem do sólido foi feita em estufa de circulação de ar a 105 °C. Observa-se que o sólido obtido apresenta perfil típico cristalino do composto de ácido tungústico mono-hidratado conforme comparado com o CARD **18-1418** do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JPDs) relativo desse composto, com a presença dos picos e dos planos de difração em 2θ característicos [56,90].

Como mostra a Figura 32, todos os picos da amostra podem ser atribuídos ao **$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** ortorrômbico (ou ácido tungústico mono hidratado $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), correspondendo a difração (020), (111) e (002) a 2θ de 16,5°, 25,6° e 34,9°. Os picos estreitos de intensidade elevada sugerem boa cristalinidade da amostra e o fato de praticamente todos os picos serem compatível com o padrão indica que a amostra possui um grau de pureza satisfatório [56].

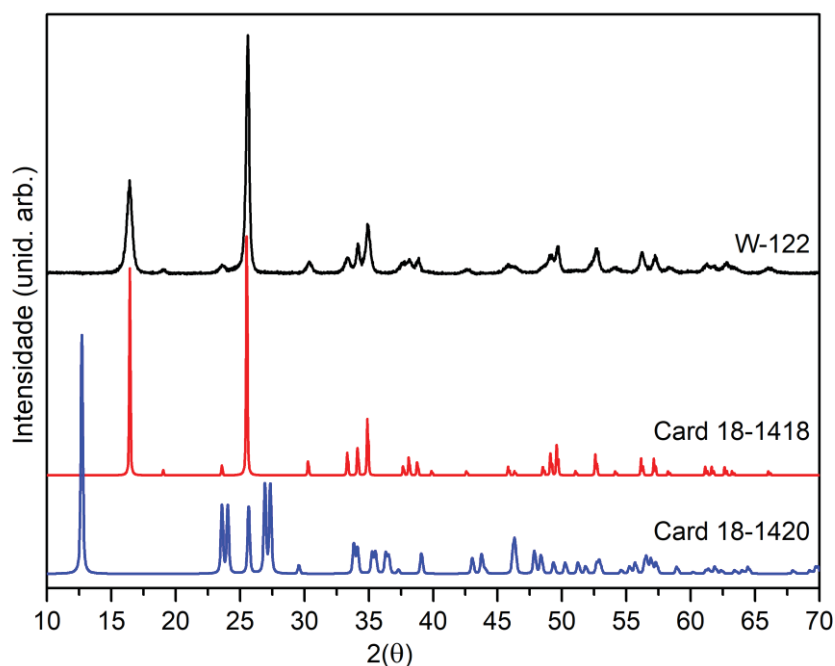


Figura 32: Difratoograma de raios X de pó do sólido de ácido tungstístico mono-hidratado (**W-122**, linha preta) e os correspondentes Cards de comparação: JPDS Card 18-1418 ácido tungstístico mono-hidratado (linha vermelha) e ácido tungstístico di-hidratado JPDS Card 18-1420 (linha azul) [56,90].

O Processo de secagem dos sólidos de ácido tungstístico preparados parece ser decisivo na determinação do composto preparado. O processo de secagem em estufa do sólido **W-122** conduziu ao composto mono hidratado. Por outro lado, o composto **W-148** (Figura 33) apresenta perfil típico de difratograma esperado para o composto di-hidratado. Esse composto foi seco a temperatura ambiente por 5 dias o que levou ao composto di-hidratado.

Ambos os sólidos (**W-122** e **W-148**) após serem calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas resultam no WO_3 com estrutura cristalina monoclinica, que é a mais estável para esse óxido (Figura 34A) [57]. essa semelhante de estrutura fica mais evidente quando se compara os picos de difração na região do difratograma que corresponde aos valores de ângulos entre 23 e 25. na imagem ampliada (Figura 34B) observa-se apenas os 3 picos de difração esperados.

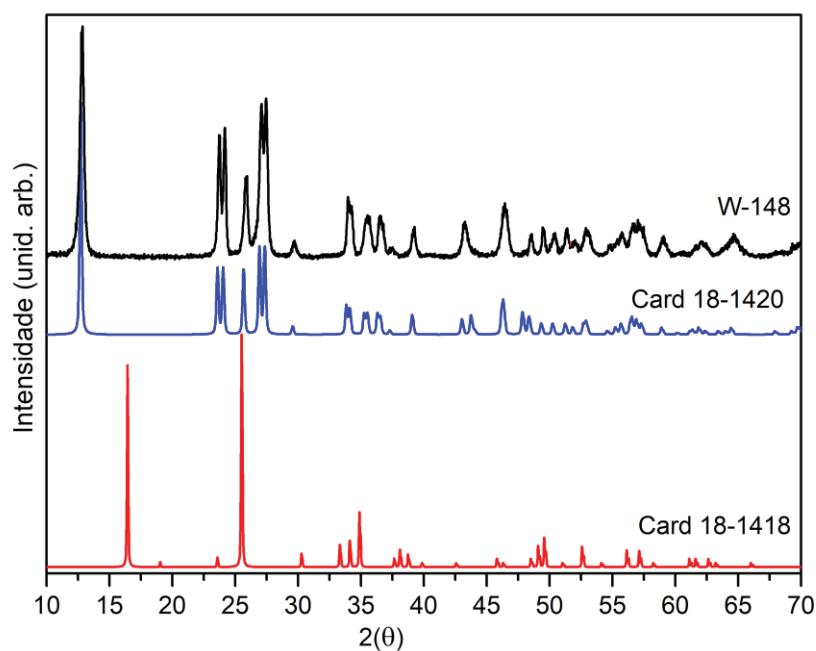


Figura 33: Difratoograma de raios X de pó do sólido de ácido tungstístico di-hidratado (**W-148**, linha preta) e os correspondentes Cards de comparação: JPDS Card 18-1418 (ácido tungstístico mono-hidratado (linha vermelha) e ácido tungstístico di-hidratado JPDS Card 18-1420 (linha azul) [56,90].

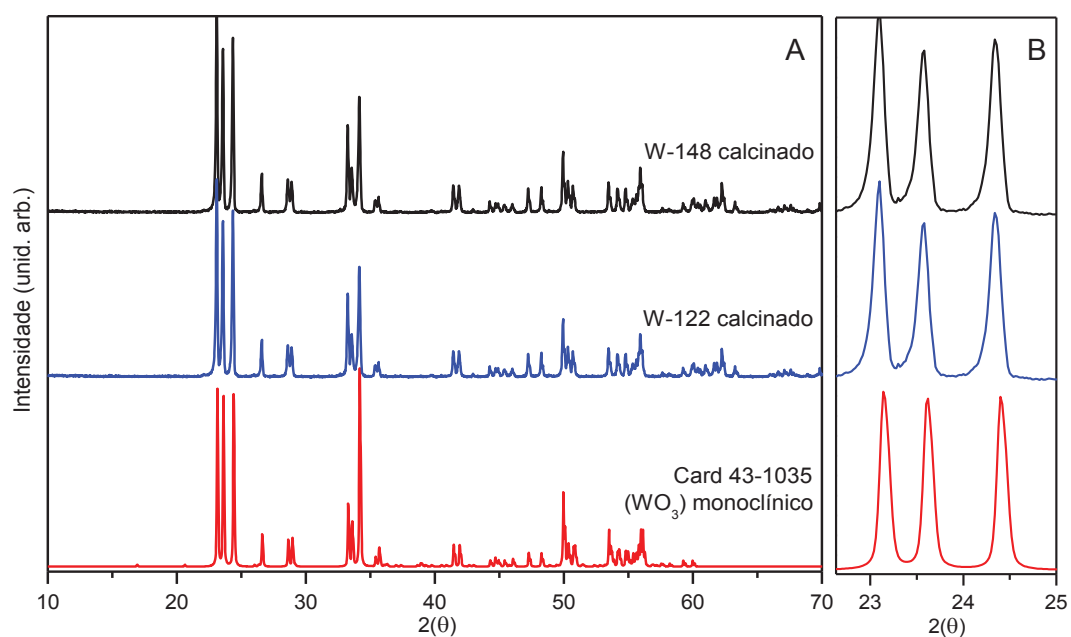


Figura 34: (A) Difratoograma de raios X de pó dos óxidos de tungstênio resultantes da calcinação dos sólidos de ácido tungstístico di-hidratado (**W-148**, linha preta) e do ácido tungstístico mono-hidratado (**W-122**, linha azul) (calcinação a 600 °C por 6 horas). O difratograma em vermelho corresponde ao Card JPDS 43-1035 referente ao sólido WO_3 monoclínico [45,48,89]. (B) ampliação da região de valores de ângulo entre 23 e 25.

1.2.2C Caracterização do ácido tungstístico di-hidratado (W-148) por termogravimetria (TG)

De acordo com as condições empregadas e com a análise térmica realizada do material (Figura 35), o ácido tungstístico (**W-148**) obtido possui a fórmula $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), com dois eventos de perda de massa significativos e relativos à dessorção de água, sendo que uma ocorreu na faixa de temperatura de 40 °C e 115 °C; e a outra na faixa de temperatura entre 115 °C e 245 °C. A análise térmica derivativa (DTG) evidencia esta perda de massa, sendo que o pico entre 40 °C e 115 °C representa a perda da primeira molécula de água e o pico entre 115 °C e 245 °C representa a perda da segunda molécula de água.

Considerando-se as porcentagens de água perdidas pela amostra analisada, a apresenta resumidamente os resultados obtidos.

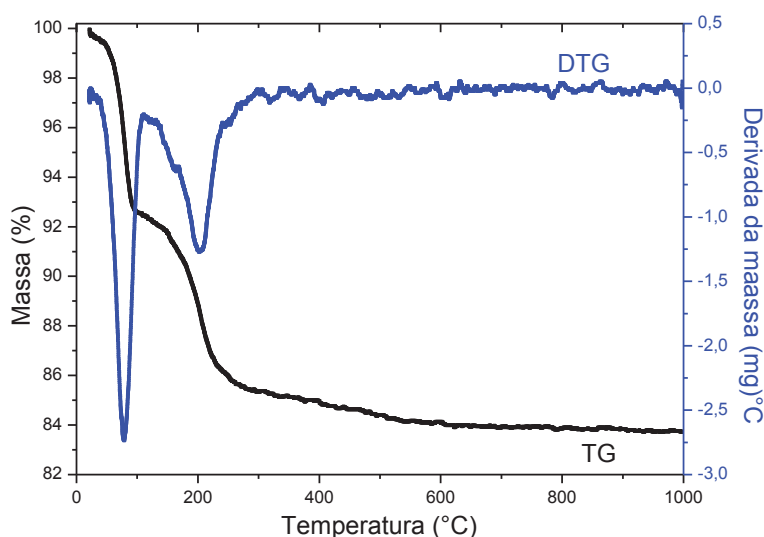


Figura 35: Curvas termogravimétricas e de primeira derivada do ácido tungstístico di-hidratado (W-148).

1.2.3 Caracterização de diferentes sólidos resultantes da impregnação de sílica mesoporosa com diferentes compostos de tungstênio

Como já mencionado anteriormente, na intenção de aproveitar a expertise e princípios do grupo de pesquisa, buscou-se iniciar as tentativas de síntese dos compostos de tungstênio no suporte de sílica mesoporosa por meio do método da

impregnação aquosa, devido a simplicidade do método e a utilização de água como solvente, fatores estes considerados como grandes vantagens pelo princípio da química verde [5–7,9,38,92]. Esperava-se obter com este método sólidos resultantes da impregnação de compostos de tungstênio de forma dispersa tanto na superfície quanto no interior da partícula de sílica por meio da permeação da solução dos compostos pelos mesoporos do sólido suporte.

A Figura 36 mostra os diferentes estágios de preparação de sólido resultantes da impregnação de um composto de tungstênio no sólido suporte constituído de esferas de sílica mesoporosa comercial (Q15).

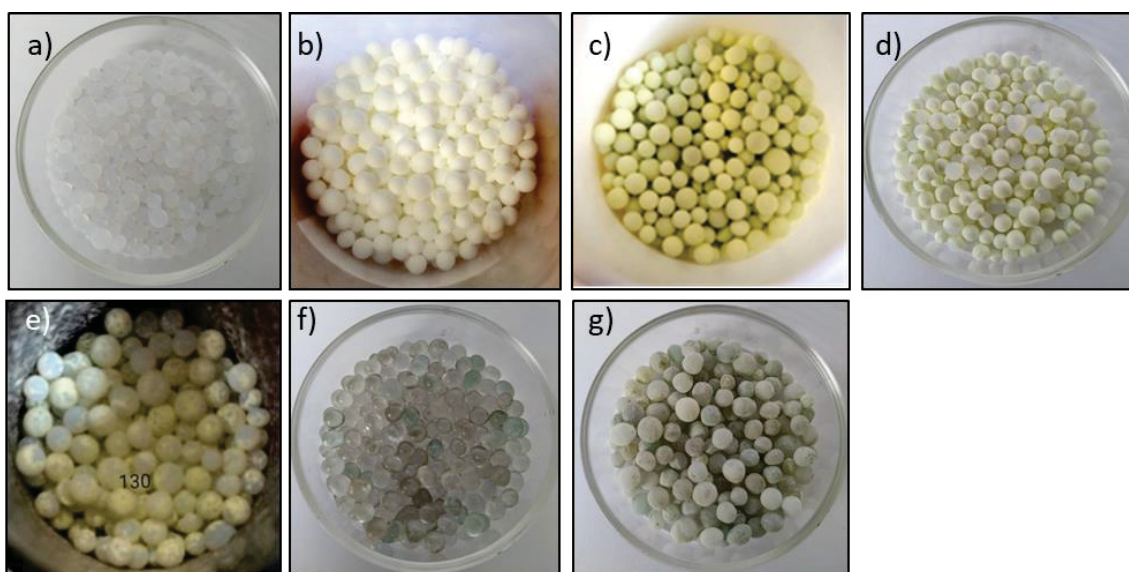


Figura 36: Imagens fotográficas das diferentes tentativas de impregnação dos compostos de tungstênio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ e $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), nas partículas de sílica mesoporosa esférica comercial Q15, após calcinação a 600 °C por 8 h: (a) Sílica Q15 pura, (b) **Q15W-123**, (c) **Q15W-180**, (d) **Q15W-183** e similar **Q15W-245** (e) **Q15W-157** e por fim f) esferas de vidro puras e g) **VW-376**.

Tentativas de preparação de sólidos de sílica contendo tungstênio foram feitas por meio da impregnação aquosa de soluções de paratungstato de amônio $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ (sólido resultante **Q15W-180**), tungstato de sódio di-hidratado Na_2WO_4 (sólido resultante **Q15W-123**), ácido tungstístico mono-hidratado **W-122** (sólido resultante **Q15W-145**) e di-hidratado **W-148** (sólidos resultantes **Q15W-157**, **Q15W-183** e **Q15W-245**, esse último réplica do **Q15W-183**, sendo feito apenas para se ter maior quantidade de massa de sólido catalítico). Também utilizando o ácido tungstístico di-hidratado (**W-122**) preparou-se um sólido não poroso, denominado **VW-376** resultante da imobilização desse ácido em esferas de vidro, para fins de comparação com os sólidos mesoporosos. Os diferentes compostos de sílica

mesoporosos e não porosos resultantes dos processos de impregnação foram caracterizados por diferentes técnicas.

1.2.3A Determinação do teor de tungstênio impregnado na sílica Q15 nas diferentes amostras preparadas utilizando a técnica de ICP OES

O teor de tungstênio impregnado nos sólidos de sílica, **Q15W-123**, **Q15W-145**, **Q15W-180** e **Q15W-183** foi obtido a partir da análise por ICP OES os quais apresentaram valores de porcentagem de tungstênio de 1,2%, 2,2%, 11,05% e 8,01% em relação a massa de sílica, respectivamente (Tabela 4). Esses resultados demonstraram que a imobilização das espécies de tungstênio nas esferas de sílica aumentou com o aumento do grau de solubilidade do composto precursor de tungstênio no meio de reação. Esse fato pode ser comprovado pela análise dos resultados comparativos dos sólidos **Q15W-145** e **Q15W-183** por exemplo (Tabela 4). Tais resultados podem ser explicados pelo fato de que o ácido tungstístico é pouco solúvel em água, porém reage com soluções de hidróxidos alcalinos, formando os tungstatos (Equação 2) e esses tungstatos por serem mais solúveis impregnam-se nas esferas de sílica mais facilmente resultando em sólidos com maior teor de tungstênio na forma de WO_3 após calcinação [48].

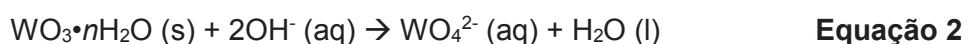


Tabela 4: Resumo das condições de obtenção dos sólidos resultantes da impregnação de compostos de tungstênio na sílica Q15.

Sólido	Composto precursor de W	Solvente da reação	W (%)
Q15W-180	APT	água	11,05 ± 0,9
Q15W-123	Na ₂ WO ₄	água	1,12 ± 0,5
Q15W-145	W-122	água	2,20 ± 0,24
Q15W-157	W-148	água	0,75 ± 0,5
Q15W-183	W-148	NH ₃ (aq)	8,01 ± 0,83
Q15W-245	W-148	NH ₃ (aq)	7,11 ± 0,3
VW-376	W-148	NH ₃ (aq)	a

^aAnálise a ser realizada, uma vez que o equipamento apresentou problema antes do término deste documento.

1.2.3B Difractometria de raios X (DRX)

Para analisar os sólidos pela técnica de difratometria de raios X os sólidos de sílica foram triturados manualmente em almofariz até tornarem-se pó. A Figura 37 apresenta os difratogramas de dois dos sólidos preparados e os Cards de diferentes estruturas cristalinas do sólido WO_x para comparação.

Observa-se que os sólidos suporte quando puros (Q15 e esferas de vidro) apresentaram somente um halo amorfo na região de 20° a 30° em valores de 2θ , referentes a estrutura amorfa dos compostos, ou seja, não apresentam nenhum pico referente a sólido cristalino. Os demais sólidos analisados, **Q15W-180**, **Q15W-157**, **Q15W-183**, **Q15W-245**, **VW-376**, exceto o sólido **Q15W-123**, também apresentaram um halo amorfo na região de 20° a 30° referente à estrutura amorfa do sólido suporte, indicando que houve a impregnação de compostos cristalinos no sólido.

Por meio da análise dos difratogramas dos sólidos contendo tungstênio (Figura 37d a 37g), é possível perceber que os compostos de tungstênio foram impregnados nos sólidos suporte (vidro ou sílica Q15) e os difratogramas mostram que aparentemente o tratamento dos sólidos a 600°C por 8 h foi suficiente para promover as espécies impregnadas de tungstênio ao óxido mais estáveis, o WO_3 com célula unitária monoclinica de acordo com o banco de dados JCPDS Card 43-1035.

De forma geral, todos os sólidos contendo as espécies de tungstênio, aparentemente apresentam o conjunto de picos na região de 23 a 25 em valores de 2θ que são característicos da espécie de WO_3 monoclinico (Cards JCPDS 43-1035 do WO_3 monoclinico). Para todos os sólidos de sílica contendo as espécies de tungstênio imobilizadas (**Q15W-180**, **Q15W-123**, **Q15W-183** e **VW-245**) e também de vidro (**VW-376**) observam-se picos de difração intensos e estreitos, sugerindo que as amostras preparadas possuem alta qualidade cristalográfica. Pode-se observar na Figura 37 que há a presença de picos de difração referentes aos planos de difração característicos do WO_3 monoclinico em $23,1^\circ$ (plano 001), $23,59^\circ$ (plano 020), $24,38^\circ$ (plano 200), $26,5^\circ$ (plano 120) e $34,1^\circ$ (plano 201) em valores de 2θ [59,63].

No entanto, em uma análise mais detalhada principalmente da região de valores de 2θ entre 23 a 25, observam diferenças significativas no padrão de difração.

Os sólidos resultantes da impregnação em sílica Q15 (sólidos **Q15W-180**, **Q15W-183**, **Q15W-245**) apresentam nessa região de ângulo, 3 picos como é esperado, no entanto eles estão pouco definidos, sugerindo a presença de outros picos de difração compondo o conjunto dos 3 picos de difração esperados para um sólido WO_3 monoclinico puro.

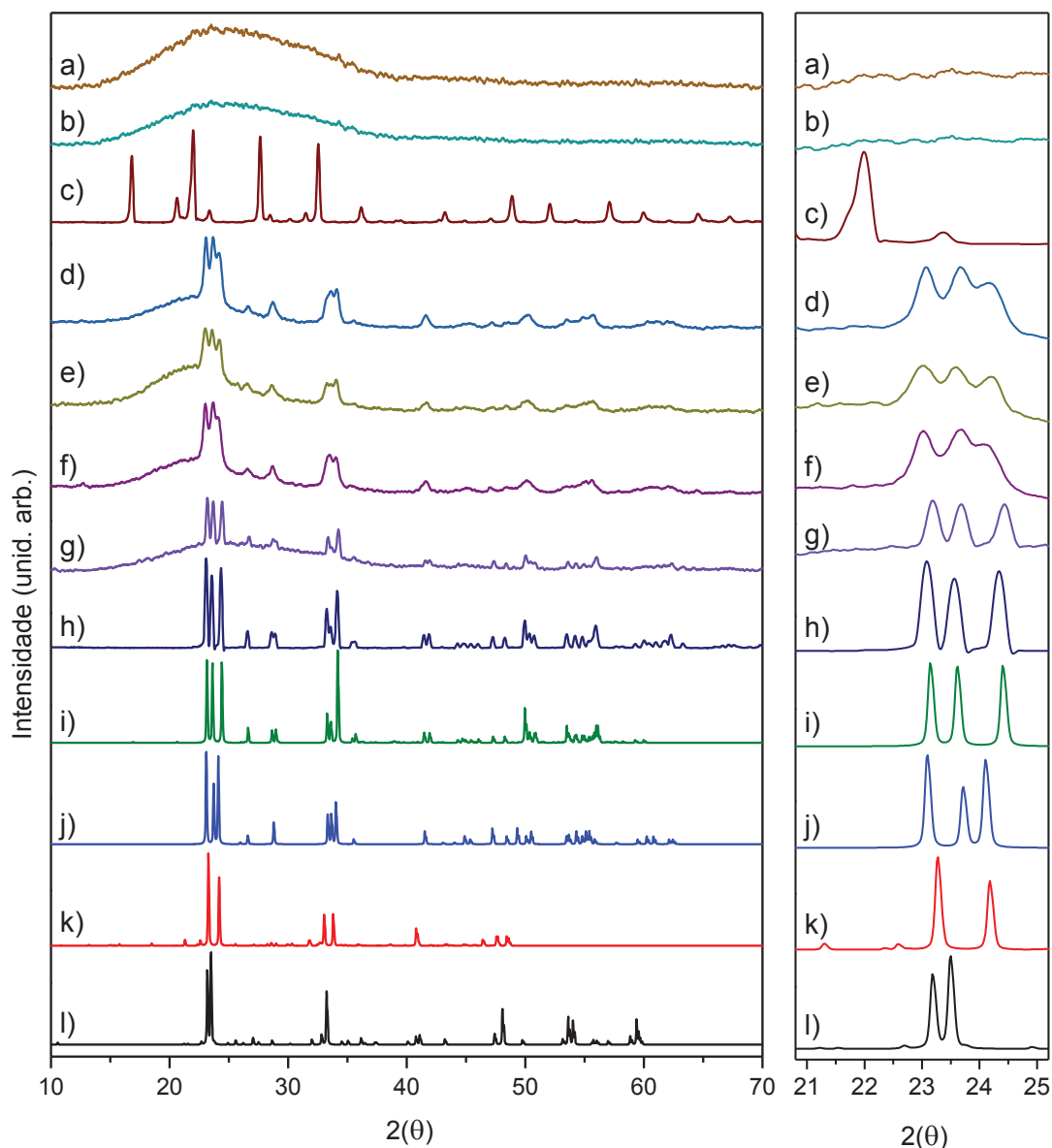


Figura 37: Difratograma de raios X de pó para os sólidos pulverizados de: a) esferas de vidro puras, b) Q15 pura, c) **Q15W-123**, d) **Q15W-180**, e) **Q15W-183**, f) **Q15W-245** g) **VW-376** e h) **WO₃** obtido do **W-122** calcinado (600 °C, 8 h) e a comparação com os respectivos Cards JCPDS: i) 43-1035 do WO₃ monoclinico, j) 20-1324 do WO₃ ortorrômico, k) Card 71-0070 WO_{2,92} (sólido do óxido contendo W⁶⁺ e W⁵⁺) e l) Card 36-0103 do WO_{2,72} (sólido do óxido contendo W⁶⁺ e W⁵⁺).

Esse padrão de difração pouco definido pode, por exemplo, sugerir que eles estão compostos por espécies não somente de WO₃ monoclinico puro (representada pelo Cards JCPDS 43-1035, Figura 37i) mas também pela espécie WO₃ ortorrômica (representada pelo Cards JCPDS 20-1324 do WO₃, Figura 37j). Além disso, esse perfil pouco definido nessa região de valores de 2θ também pode sugerir que após calcinação dos sólidos resultantes da impregnação de tungstênio no sólido Q15 houve

a formação de óxidos de tungstênio mistos, com tungstênio no estado de oxidação 5+ e 6+ como é observado nos sólidos que tem essas misturas de estado de oxidação e representados pelas fórmulas $WO_{2,92}$ (Card 71-0070, Figura 37K) e $WO_{2,72}$ (Card 36-0103, Figura 37I).

O sólido **Q15W-123** proveniente da síntese utilizando tungstato de sódio como precursor de tungstênio, apresentou um perfil cristalográfico distinto dos demais sólidos (Figura 37c), tentou-se fazer algumas buscas nos bancos JCPDS porém não foi encontrado um padrão específico para essa amostra.

Sendo assim, o difratograma pouco definido como demonstrado na região de 2 θ de 23 a 25, para todos os sólidos de sílica Q15 com tungstênio, pode ser a resultante dos difratogramas das misturas de espécies presentes nos sólidos analisados. (WO_3 monoclinico e ortorrômbico bem como de sólidos contendo tungstênio em diferentes estados de oxidação).

Por outro lado, o difratograma resultante da calcinação do sólido de ácido tungstístico **W-122** (Figura 37h) mostra perfil de difração muito semelhante ao perfil esperado para o WO_3 monoclinico (figura 37i, cards jcpds 43-1035) sugerindo que quando o ácido tungstístico mono hidratado é calcinado nas condições adotadas o sólido resultante é de fato esse óxido.

Além disso, quando o ácido tungstístico dihidratado (sólido **VW-148**) foi imobilizado em esferas de vidro e o sólido resultante foi calcinado, o perfil de difração desse material (figura 37h) pode ser atribuído a presença de apenas espécies de WO_3 monoclinico formada após o tratamento térmico.

Esses resultados somados aos resultados observados para os sólidos Q15 contendo espécies de tungstênio, sugerem que na presença da sílica Q15 (e tão somente na presença dela) o mesmo tratamento térmico dos sólidos contendo espécies de tungstênio, independente da fonte (tungstato de sódio, paratungstato de amônio ou ácidos tungstísticos), levam a formação de outras espécies de tungstênio além do WO_3 monoclinico, envolvendo inclusive o estado de oxidação do W^{5+} .

Zheng e colaboradores descrevem que as mudanças de fase dos óxidos de tungstênio podem ocorrer durante o aquecimento e resfriamento e que a transformação de fase ocorre na seguinte sequência: monoclinica II (WO_3 <-43 °C), triclinica (WO_3 -43 °C a 17 °C), monoclinica I (WO_3 17 °C a 330 °C), ortorrômbica (WO_3 330 °C a 740 °C), tetragonal (WO_3 , > 740 °C). Outra possibilidade descrita por esses autores, é a ocorrência da fase hexagonal, que também passa para a forma monoclinica I acima de 400 °C [48].

Sungpanich e colaboradores observaram que ao aquecer ácido tungstístico até 120 °C, este apresentou um perfil cristalográfico misto entre a fase monoclinicas do

WO₃ e a fase ortorrômbica do WO₃•H₂O. Por vez, ao aquecer este sólido a 160 °C e 200 °C, passou a apresentar somente a fase monoclinica para o WO₃ [59].

Sadakane e colaboradores estudaram a preparação de óxidos de tungstênio(VI) cristalino nanoestruturado como fotocatalisador em reações de decomposição de compostos orgânicos sob irradiação de luz visível e constataram que ao impregnar o WO₃ em sólidos suporte macroporosos, estes passaram a apresentar uma mistura entre o perfil cristalino ortorrômbico (JCPDS 20-1324) e monoclinico (JCPDS 43-1035) para o WO₃ [63].

Gayapan e colaboradores estudaram diversos pré-tratamentos para a síntese de catalisadores baseados em óxido de tungstênio suportados em sílica para aplicação em reações de metátese do etileno e do 2-butenos em propileno e constataram que os melhores resultados foram obtidos com os sólidos cujo parâmetros cristalinos apresentaram uma mistura de perfis do WO₃ monoclinico e ortorrômbico [52].

Marques e colaboradores durante as sínteses para obtenção de óxidos de tungstênio pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, observaram a mudança na estrutura cristalográfica dos compostos de tungstênio em diferentes pH, sendo que em pH 0,0 foi obtido nanopartículas monoclinicas de WO₃, em pH 1,8 nanopartículas ortorrômbicas e em pH 0,4 mistura das estruturas cristalinas monoclinica e ortorrômbica para o composto de WO₃ [61].

Bohström e colaboradores, em seu estudo para obtenção de sólidos catalíticos baseados na impregnação de compostos de tungstênio em materiais mesoporosos para utilização em reações de oxidação de cicloexano em ácido adípico, relataram que o material obtido WO₃/SiO₂ apresentou composição entre WO₂ e WO₃, tal como W₂₀O₅₈ e W₁₈O₄₉, ou seja óxidos em diferentes estados de oxidação do tungstênio [93].

Esses resultados corroboram a possibilidade de se obter diferentes espécies de tungstênio quando sólidos impregnados com precursores desse metal são preparados e tratados em condições térmicas diversas.

1.2.3C Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Por meio da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foi possível inferir também a respeito das espécies de tungstênio presentes nos materiais preparados, quanto aos seus estados de oxidação e modo de deposição na superfície do suporte, bem como sobre suas quantidades relativas.

Tabela 5: Dados de XPS para o O1s.

Sólido	Água adsorvida		WO _x /OH		WO _x /SiO ₂ ^a		WO _x			
	%	Energia O1s (eV)	%	Energia O1s (eV)	%	Energia O1s (eV)	%	Energia O1s (eV)	%	Energia O1s (eV)
WO ₃ ^b	0	-	14,79	531,08	4,98	532,51	78,49	530,29	0	-
W-122	0	-	17,39	531,47	8,95	532,72	60,48	530,72	10,53	533,47
Q15W-180	2,60	534,60	29,91	531,67	39,17	532,52	5,52	530,40	18,37	533,46
Q15W-245	3,60	534,43	20,15	531,77	52,68	532,53	1,53	529,81	22,04	534,43
VW-376	3,28	534,17	14,78	530,97	23,72	532,2	41,51	530,19	15,7	532,98

^aSiO₂ presente somente nas amostras que contém sílica. ^bWO₃ proveniente da calcinação do ácido tungstístico (**W-122**) a 600 °C por 6 h.

Os sólidos resultantes da imobilização de compostos de tungstênio na sílica Q15 (**Q15W-180** e **Q15W-245**) assim como nas esferas de vidro (**VW-376**) apresentam valores para energia de ligação correspondentes ao Si2p e O1s por volta de 104 e 533 eV, respectivamente, em acordo com os valores previamente encontrados para suportes de sílica [77,94].

Na análise dos espectros de XPS na região de energia de ligação para o O1s (Figura 38 e tabela 5), por meio do tratamento matemático e decomposição dos picos (deconvolução), é possível identificar que todas as amostras analisadas consistem de dois componentes com energia de ligação de aproximadamente 530 eV, que pode ser atribuído ao oxigênio da espécie WO_x e um menor, em cerca de 534 eV que pode ser atribuído a moléculas de água adsorvidas na superfície da amostra. É importante enfatizar que nos espectros, as linhas tracejadas em azul são todas muito próximas da linha contínua preta, significando um excelente ajuste no tratamento matemático para a decomposição.

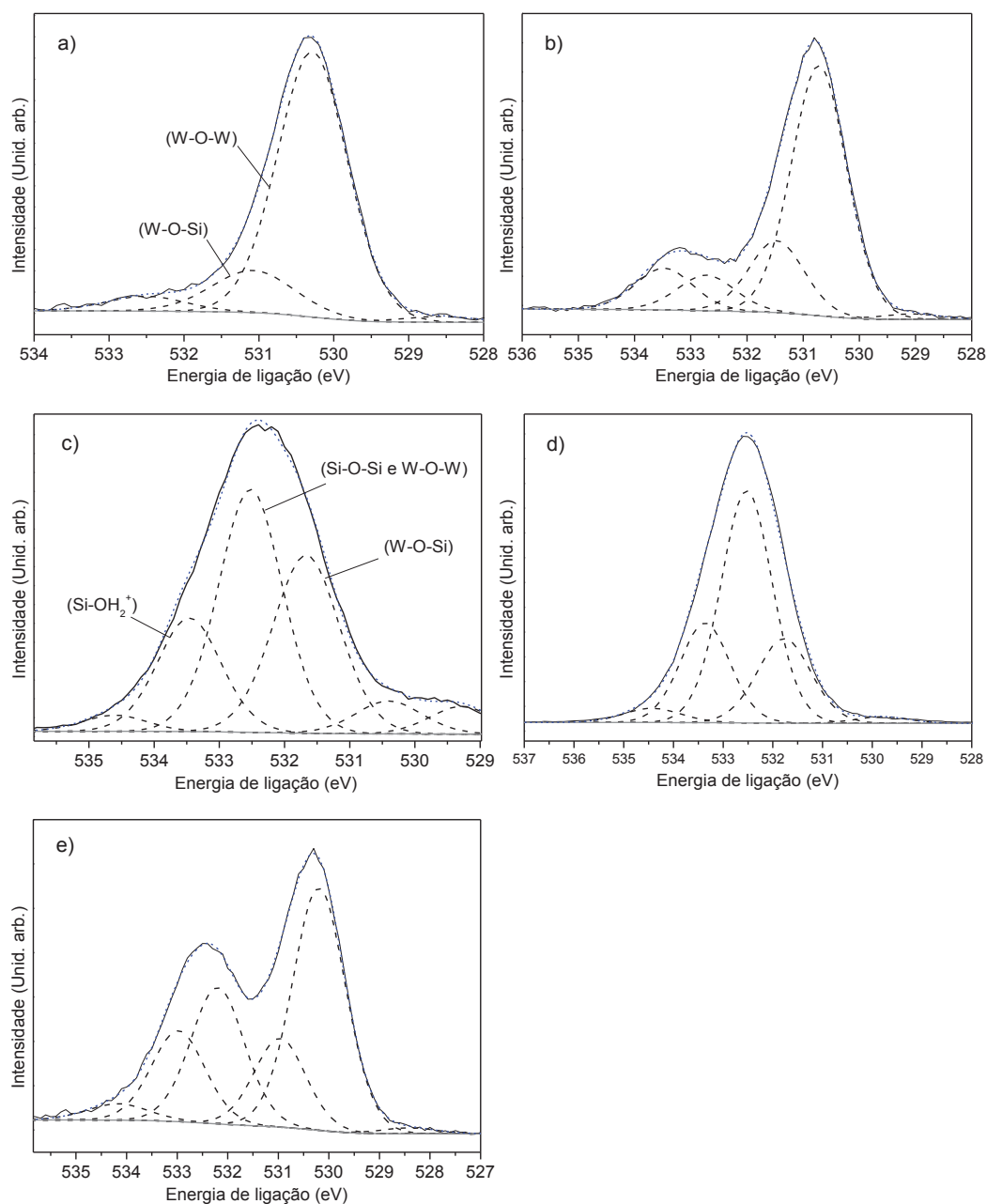


Figura 38: Espectros de XPS para os sólidos suporte contendo tungstênio, sendo a) WO_3 proveniente da calcinação do ácido tungstístico (**W-122**) a 600 °C por 6 h; b) **W-122**, c) **Q15W-180**, d) **Q15W-245** e e) **VW-376**. A linha preta contínua representa os valores experimentais de energia de ligação obtidos na análise para as espécies de oxigênio, a linha azul pontilhada representa os valores teóricos de energia de ligação obtidos pelo tratamento matemático e as linhas pretas pontilhadas representam os valores dos picos decompostos para as espécies de oxigênio presentes no sólido.

A Tabela 6 apresenta o resumo dos resultados de Xps de energia (eV) na região do oxigênio (O1s) e tungstênio (w4f) para os sólidos de ácido tunguístico (**W-122**), WO₃ proveniente da calcinação do ácido tunguístico (**W-122**) a 600 °C por 6 h, bem como dos sólidos resultantes da imobilização de compostos de tungstênio em sílica Q15 (**Q15W-180** e **Q15W-245**) e nas esferas de vidro (**VW376**). Os sólidos apresentam valores para energia de ligação correspondentes ao W4f por volta de 35 a 39 eV, de acordo com os valores previamente encontrados para suportes de sílica [77,94].

Tabela 6: Resultados de XPS para o O1s e W4f para os compostos preparados.

Sólido	Água adsorvida		W ⁵⁺			W ⁶⁺		
	%	Energia O1s (eV)	%	W4f _{7/2} energia (eV)	W4f _{5/2} energia (eV)	%	W4f _{7/2} energia (eV)	W4f _{5/2} energia (eV)
WO ₃ ^a	0	-	3,14	34,52	36,62	96,86	35,71	37,85
W-122	0	-	2,24	34,75	36,98	97,76	36,15	38,27
Q15W-180	2,60	534,60	39,70	34,76	36,83	60,30	35,66	37,76
Q15W-245	3,60	534,43	68,64	34,90	37,00	31,36	36,29	38,37
VW-376	3,28	534,17	3,58	34,09	36,16	96,42	35,65	37,75

^aWO₃ proveniente da calcinação do ácido tunguístico (**W-122**) a 600 °C por 6 h.

A Figura 39 apresenta os espectros de XPS para os principais sólidos preparados na região 4f para o WO_x após o tratamento matemático para decomposição dos picos (deconvolução).

A Figura 39a mostra o espectro XPS dos níveis centrais óxido de tungstênio (WO₃) proveniente da calcinação do ácido tunguístico (**W-122**) a 600 °C por 6 h. observa-se a presença de dois pares de picos correspondentes as espécies W4f_{7/2}, W4f_{5/2}. As energias de ligação dos pares de picos indicam o a presença predominante da espécie W⁶⁺, como esperado para o óxido de tungstênio [95,96]. Este comportamento se reproduz tanto para a amostra de ácido tunguístico (**W-122**) quanto para a amostra **VW-376** (Figuras 39a e 39e respectivamente), indicando que nestes sólidos há a predominância dos compostos WO₃.

Para os sólidos **Q15W-180** e **Q15W-245** também é observado pares de picos em nível de energia correspondentes ao estado de oxidação 6+ para o tungstênio. Além disso observa-se também dois picos adicionais em 34.7 eV e 36.8 eV relativos aos níveis de energia do núcleo W4f_{5/2} e W4f_{7/2} respectivamente e correspondente ao estado de valência (5+) para o tungstênio, sugerindo a presença de outras espécies de tungstênio nos sólidos analisados onde o tungstênio encontra-se parcialmente reduzido [95,96].

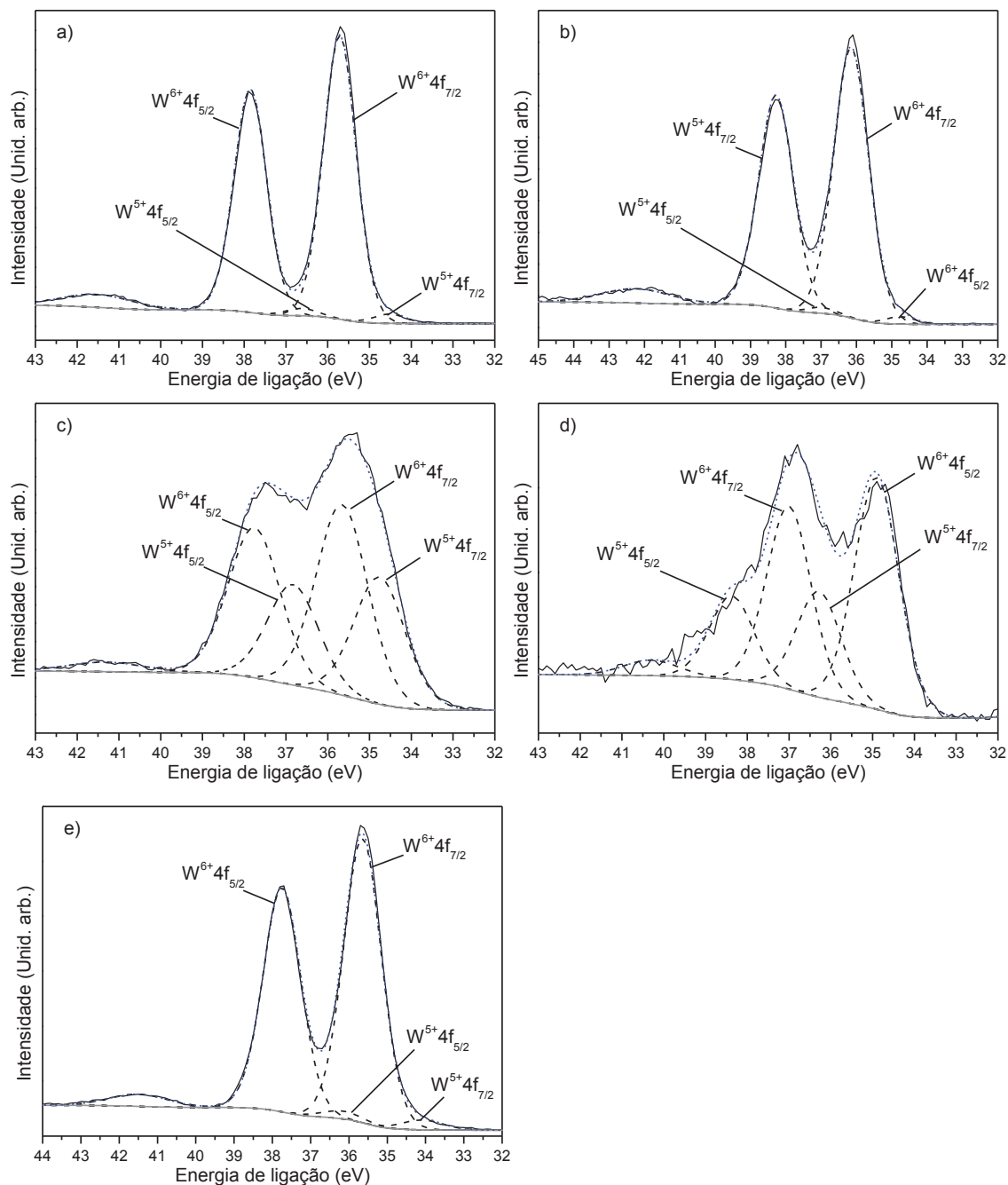


Figura 39: Espectros de XPS para os sólidos suporte contendo tungstênio, sendo a) WO_3 proveniente da calcinação do ácido tungstístico (**W-122**) a 600 °C por 6 h; b) **W-122**; c) **Q15W-180**; d) **Q15W-245** e e) **W-376**. A linha preta contínua representa os valores reais de energia de ligação obtidos na análise para espécies de W, a linha azul pontilhada representa os valores de energia de ligação após o tratamento matemático para decomposição dos picos e as linhas pretas pontilhadas representam os valores decompostos para cada espécie de W presente no sólido.

Panpranot e colaboradores caracterizaram por XPS compostos de tungstênio impregnado em sólidos catalíticos a base de sílica, sendo estes não calcinados ou calcinados sob diferentes condições atmosféricas. As energias de ligação de 38,8 eV e 40,9 eV foram atribuídas ao $W^{6+}4f_{7/2}$ e $W^{6+}4f_{5/2}$ enquanto os picos referentes a 37,8 eV e 39,9 eV foram atribuídos ao $W^{5+}4f_{7/2}$ e $W^{5+}4f_{5/2}$. Os sólidos não calcinados e calcinados sob total atmosfera de N_2 exibiram somente a fase W^{6+} , indicando somente a presença de WO_3 no suporte da sílica sob essas condições. Os sólidos sob pré-tratamento com atmosfera de H_2 puro e com a mistura de H_2/N_2 apresentaram uma fase W^{5+} e W^{6+} , indicando a presença de espécies de tungstênio também reduzidas (W^{5+}) e representadas por WO_{3-x} sob o suporte de sílica [52].

Lee e colaboradores analisaram a presença de tungstênio em diferentes catalisadores por meio dos resultados obtidos pelas análises de XPS e observaram valores de energia de ligação para o pico $W^{5+}4f_{7/2}$ de 34,5 eV e para o pico $W^{6+}4f_{7/2}$ de 35,7 eV. Observaram também duplos picos adicionais de 36,9 e 39,0 eV, aos quais os autores relacionaram a não homogeneidade de superfícies de energia, já reportadas na literatura para esses compostos [96].

Son e colaboradores observaram em compostos de óxidos de tungstênio a presença de um pico intenso em 36,09 eV ($4f_{7/2}$) e um pico mais largo em 42 eV ($5p_{3/2}$) que foram atribuídos aos compostos de WO_3 no estado de oxidação W^{6+} . Após um processo de aquecimento dos sólidos percebeu-se que os átomos de W foram reduzidos formando sólidos denominados de WO_{3-x} , que foi confirmado pela diminuição da intensidade do pico O1s, chegando à proporção média de 55% de W^{5+} e 45% de W^{6+} [97].

Lee e colaboradores sintetizaram catalisadores a base de tungstênio calcinando o material sob condições atmosféricas e sob vácuo e constataram que sob vácuo a presença de íons W^{5+} foram substancialmente superiores no material calcinado quando comparado com a amostra calcinada sob condições atmosféricas. Segundo os autores, o motivo da redução de algumas espécies de W^{6+} está relacionada ao fato de que na amostra calcinada sob vácuo, a proporção de oxigênio para tungstênio foi relativamente menor, o que indica que o material passou a ter um defeito de oxigênio em sua estrutura. Além disso, os autores compararam a razão de intensidade entre os picos referentes ao O1s e ao W4f para os óxidos aquecidos e constataram que no material aquecido sob vácuo a relação O1s/W4f ficou em 0,91 e em condições atmosféricas a relação ficou em 0,96. Neste estudo evidenciou-se que o transporte de elétrons do óxido de tungstênio foi melhor no material com presença de W^{5+} e vacância de oxigênio [96].

O conhecimento do estado de oxidação dos metais imobilizado na sílica é extremamente importante para o entendimento do resultado catalítico da classe de reações catalíticas que se pretende investigar nesse trabalho. A presença de diferentes estados de oxidação para o metal tungstênio pode levar a diferentes sítios ácidos (importante para a classe de reações catalíticas aqui analisadas – esterificação) que podem resultar em diferentes resultados catalíticos (a ser discutido posteriormente).

A composição de superfície dos sólidos foi determinada por XPS e os resultados das análises estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados da caracterização da composição dos elementos por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) para os sólidos baseados na impregnação de tungstênio em sílica mesoporosa e tratamento térmico (**Q15W-180** e **Q15W-245**) e esferas de vidro (**VW-376**) além do sólido de ácido tungstístico mono hidratado (**W-122**) e ácido tungstístico mono hidratado após processo de calcinação a 600 °C por 6 h (**WO₃**).

Amostra	Elementos (%)				W/(Si+W)	W ⁵⁺ (%)	W ⁶⁺ (%)
	O	C	Si	W			
WO₃^a	47,32	32,41	-	16,82	-	3,14	96,86
W-122	54,95	27,63	-	17,43	-	2,24	97,76
Q15W-180	61,85	5,00	31,52	1,43	0,043	39,70	60,30
Q15W-245	62,41	3,66	33,60	0,32	0,010	65,62	34,38
VW-376	51,29	15,30	11,40	11,94	0,510	3,98	96,02

^aWO₃ proveniente da calcinação do ácido tungstístico (**W-122**) a 600 °C por 6 h.

O sólido **W-122** assim como o sólido resultante da sua calcinação (**WO₃**) apresentam valores semelhantes de espécies de tungstênio (17,43% e 16,82% respectivamente). Os resultados de XPS mostram que a maioria das espécies de W encontradas nesses sólidos se referem a W⁶⁺ (cerca de 97%), como esperado, ao se comparar esses resultados com o resultado da difração de raios X que mostrou espécies tipicamente de WO₃ monoclinico [63].

As espécies presentes no sólido **VW-376** também apresentaram conteúdo de elementos similares com quantidade de tungstênio (12%) preferencialmente na forma de espécies W⁶⁺ (96,02%), corroborando também os resultados de difração por raios X.

Por outro lado, as amostras à base de sílica mesoporosa Q15 (sólidos **Q15W-180** e **Q15W-245**) foram semelhantes na composição dos elementos, exceto pelo teor

de tungstênio, sendo que o sólido resultante da impregnação de APT em sílica Q15 (**Q15W-180**) apresentou quase cinco vezes mais tungstênio que a amostra que teve como precursor o ácido tungstístico (**Q15W-245**). Esta diferença pode ser melhor observada levando em consideração a relação $W/(Si + W)$, que indicou a dispersão superficial e concentração de tungstênio sobre o suporte de sílica mesoporosa Q15 [52]. O sólido **Q15W-180** apresentou valor quase quatro vezes maior, sugerindo uma melhor e maior dispersão de espécies de tungstênio e corroborando os valores de dispersão atômica por área de sílica (átomo/nm²) encontrados neste sólido e apresentado na Tabela 10 (seção 1.2.3J) a ser discutida mais adiante.

Além das diferentes porcentagens de tungstênio, as análises de XPS também sugerem que os dois sólidos apresentam diferentes porcentagens de distribuição das espécies de tungstênio W^{5+} e W^{6+} , sendo que o sólido **Q15W-180** apresenta mais espécies W^{6+} e o sólido **Q15W-245** mais espécies W^{5+} (tabela 6). É interessante notar que as porcentagens de espécies variam na faixa de 1/3 e 2/3 (35% e 65%).

Os resultados de XPS com relação as espécies de tungstênio presentes nos sólidos Q15 também corroboram os resultados de difração de raios X (Figura 37) que sugeriram a presença de espécies de tungstênio (V) nos sólidos **Q15W-180** e **Q15W-245**.

1.2.3D Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a caracterização dos sólidos de sílica resultantes da impregnação com compostos de tungstênio (Figura 40).

Em todos os espectros dos sólidos contendo a sílica como suporte (Figura 40,(a), (b), (d) e (e)) observam-se várias bandas típicas de modos vibracionais encontrados na sílica: a banda na região de 1090 cm⁻¹ atribuída ao estiramento assimétrico (Si-O-Si); a banda em 960 cm⁻¹ relacionada a deformação axial da ligação (Si-OH); a banda em 800 cm⁻¹ atribuída ao estiramento simétrico (Si-O-Si) e a banda na região de 470 cm⁻¹ característica de deformação angular (Si-O-Si) [59,64,98].

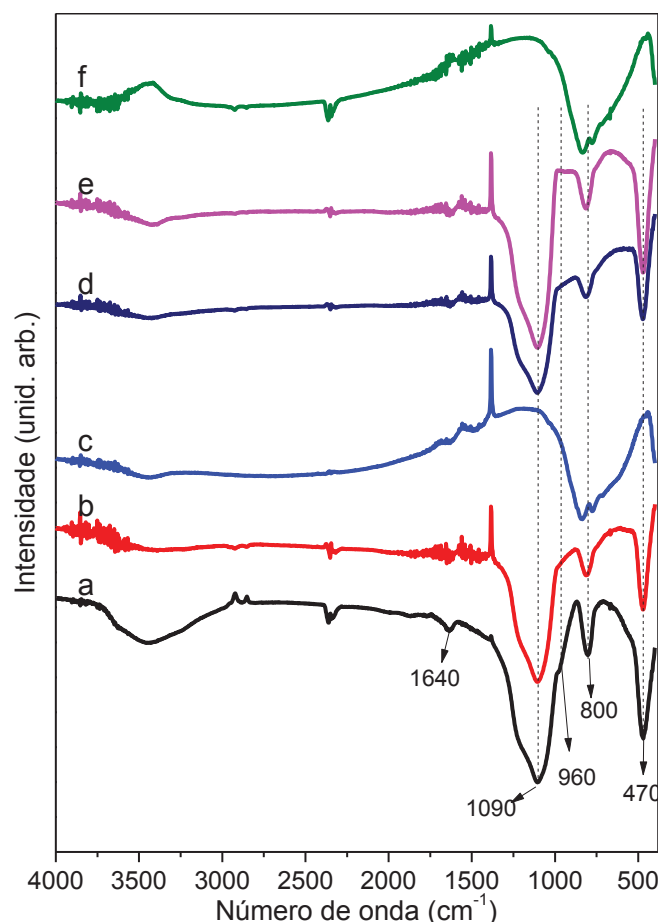


Figura 40: Espectro vibracional na região do infravermelho de alguns dos sólidos preparados nesse trabalho resultantes da impregnação de compostos de tungstênio em sílica mesoporosa Q15. (a) Q15 pura, (b) **Q15W-145**, (c) WO_3 resultante da calcinação do sólido **W-122** a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h, (d) **Q15W-180**, (e) **Q15W-183** e (f) **W-148** calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h.

Além disso, observam-se também as bandas largas na região de 3500 cm^{-1} , e 1640 cm^{-1} que são característica das vibrações dos grupos O-H, oriundas da presença de moléculas de água adsorvidas/absorvidas na superfície da sílica, ou devido a presença de grupos (Si-OH) terminais (Figura 40a) [99].

O espectro de infravermelho referente aos ácidos tungstínicos calcinados (Figuras 40c e 40f) mostram uma forte absorção entre 600 e 1000 cm^{-1} que está associada ao estiramento da ligação W-O-W presentes no composto WO_3 esperado como resultado da calcinação desses ácidos. As bandas fracas de infravermelho em 1010 e 1035 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento das ligações W=O na superfície, e são observadas possivelmente devido à elevada área superficial destes pós. WO_3 com diferentes morfologias apresentam diferentes perfis nos espectros de infravermelho na região de forte absorção ($600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$).

Além disso, conforme observado na Figura 41, um ombro em aproximadamente 620 cm^{-1} e máxima intensidade para 775 e 840 cm^{-1} , indica que essa amostra de ácido tungústico calcinada sob condições experimentais ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 8 h) possivelmente deu origem a espécies de WO_3 [99].

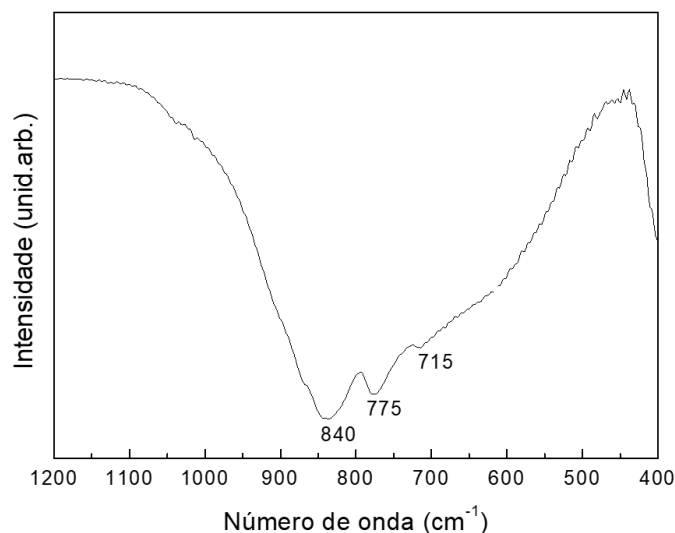


Figura 41: Espectro vibracional na região do infravermelho com ênfase na região entre 1200 e 400 cm^{-1} do ácido tungústico mono-hidratado (**W-122**) após calcinado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 8 h (ampliação do espectro c da figura 18).

Para os sólidos resultantes da impregnação das espécies de tungstênio no suporte de sílica (**Q15W-145**, **Q15W-180** e **Q15W-183**) (Figura 40b, 40d e 40e respectivamente) as bandas características dos modos vibracionais das ligações (W-O) (940 e 790 cm^{-1}) das espécies de tungstênio não puderam ser identificadas, devido à possível sobreposição com as bandas de grande intensidade características da sílica [100–102]. No entanto, pode-se observar que a banda na região de 960 cm^{-1} está presente, porém apresentando uma redução na sua intensidade em comparação a sua intensidade nos sólidos calcinados de ácido tungústico (Figura 40c e 40f). Além disso, banda nessa região do espectro pode também estar relacionada com a presença de grupos $-\text{OH}$ na sílica, e esta redução de intensidade pode estar relacionada com a presença das espécies de tungstênio na superfície da sílica. No entanto nada pode ser de fato afirmado baseado somente nas informações dadas por essa técnica [52,103].

1.2.3E Espectroscopia eletrônica na região UVVIS

A espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível, UVVIS (Figura 42) dos sólidos de sílica contendo as espécies de tungstênio imobilizadas em sílica trazem algumas poucas informações a respeito da estrutura dos compostos de tungstênio presentes nesse suporte, porém permite de maneira qualitativa, correlacionar as bandas de transição dos padrões de tungstênio (compostos utilizados nos processos de impregnação) com as espécies dispersas na superfície do suporte de sílica.

Na Figura 42 estão apresentados os espectros eletrônicos da sílica mesoporosa (Q15) pura (Figura 42a), dos compostos precursores de tungstênio usados nas reações de impregnação (tungstato de sódio, Figura 42b, paratungstato de amônio puro, Figura 42c e ácido tungstístico di-hidratado puro (**W-148**), Figura 42e), do sólido WO_3 resultante da calcinação do sólido de ácido tungstístico di-hidratado (**W-148**) a 600 °C por 8 h (Figura 42f) e do sólido **Q15W-183** resultante da impregnação de ácido tungstístico di-hidratado (**W-148**) em sílica Q15 (Figura 42d).

Observa-se que o sólido de sílica pura Q15 não apresenta bandas na região acima de 250 nm do espectro, o que implica que as bandas observadas nos demais espectros incluindo o sólido **Q15W-183** são devido a presença das espécies de tungstênio na sílica ou nos compostos precursores de tungstênio.

As bandas observadas nos espectros (Figura 42) estão relacionadas a transições eletrônicas de transferência de carga do ligante para o metal ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{W}_{5d}$) e as energias envolvidas nestas transições estão relacionadas com a estrutura dos compostos [104]. O tungstato de sódio (Na_2WO_4) é formado por espécies monoméricas de (W^{6+}) coordenados tetraedricamente com ligantes (O^{2-}). Para este composto observa-se uma banda com menor comprimento de onda, na região de 220 nm (Figura 42b).

O Sólido de paratungstato de amônio $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ é composto por politungstados que são espécies poliméricas de tungstênio. No composto pode-se observar uma banda alargada na região de 220 nm, com um ombro na região de 280 nm [110]. Estas bandas são devidas as transições de transferência eletrônica do ligante para o metal ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{W}_{5d}$) e os comprimentos de onda são característicos de espécies monoméricas e poliméricas de tungstênio respectivamente [9,104]. Nestes compostos a densidade de ligações W-O-W é maior do que nos tungstatos simples, porém é menor do que no WO_3 devido ao

grau de organização da molécula. Sendo assim, espera-se que a quantidade de energia necessária para que ocorra a transição eletrônica nos orbitais de fronteira se encontre em valores intermediários entre tungstatos simples e o WO_3 cristalino [104].

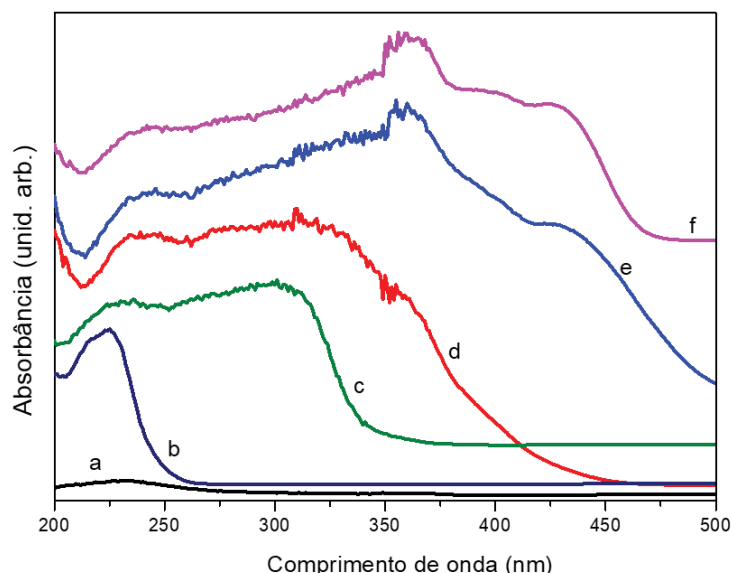


Figura 42: Espectros eletrônicos na região UVVIS de amostra sólida para os compostos de sílica Q15 e de tungstênio. (a) Q15 pura, (b) Na_2WO_4 , (c) $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$, (d) **Q15W-183**, (e) **W-148** e (f) WO_3 resultante da calcinação do sólido de ácido tungstístico di-hidratado (W-148) a 600°C por 8 h.

O óxido de tungstênio (WO_3) apresenta estrutura cristalina monoclinica, e as espécies de (W^{6+}) estão octraedricamente coordenadas aos ligantes (O^{2-}) organizados numa estrutura do tipo rutilo apresentando centros WO_6 octaédricos distorcidos com ligações W-O-W alternadas. Neste arranjo estrutural cada octaedro compartilha arestas e vértices, onde se encontram os ligantes (O^{2-}). Desta forma existem incontáveis ligações do tipo W-O-W alternadas. Essa característica traz como consequência uma redução na quantidade de energia necessária para ocorrer à transição HOMO-LUMO. Como a energia necessária para que a transição eletrônica é consideravelmente menor que nos tungstatos simples, observa-se consequentemente uma banda de transição eletrônica em comprimentos de onda maiores, e se apresenta como uma banda alargada na região de 370 nm [104], característica observada nos sólidos de ácido tungstístico e ácido tungstístico calcinado como no sólido **Q15W-183**.

Além disso, a banda na região de 450 nm, podem ser atribuídas transições de transferência de carga do ligante para o metal ($O_{2p} \rightarrow W_{5d}$) e pode ser atribuída a presença de espécies cristalinas de WO_3 . Esta banda é mais pronunciada para o sólido de ácido tungstístico [9,104] .

1.2.3F Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 43 e 44 mostram algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos de sílica resultantes da impregnação com compostos de tungstênio (**Q15W-180** e **Q15W-183**). Em ambas as figuras, como já era esperado, observa-se a morfologia predominante de partículas com tendências esféricas, proveniente do suporte composto por sílica mesoporosa.

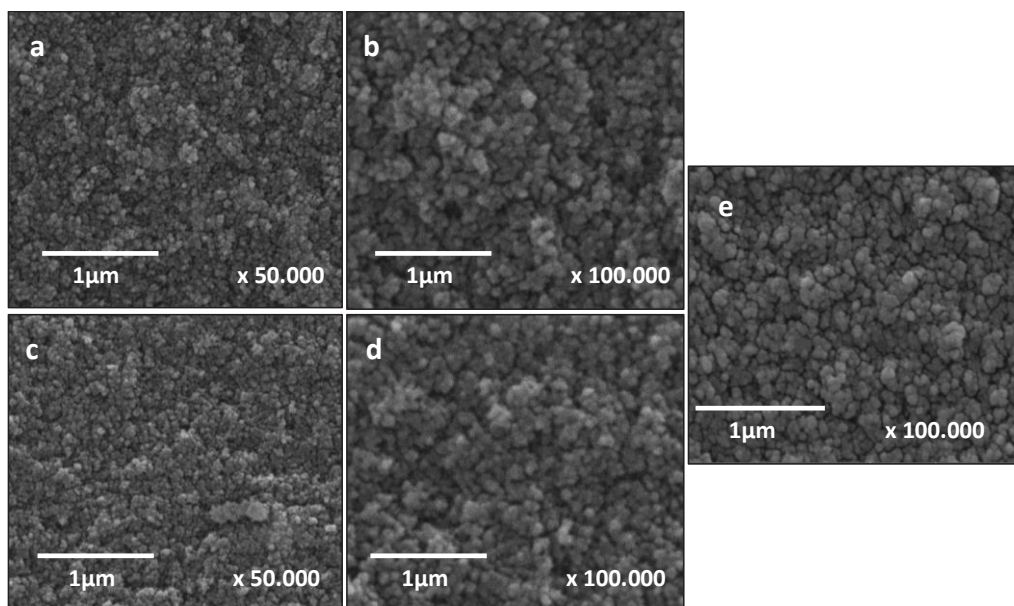


Figura 43: Imagem de MEV sendo (a) e (b) na região da borda da partícula do sólido **Q15W-180**, (c) e (d) do centro do sólido **Q15W-180** e (e) do centro da sílica Q15 pura.

Para uma melhor avaliação das características morfológicas da amostra após a impregnação dos compostos de tungstênio na partícula suporte, tanto na superfície quanto na região interna; as análises foram feitas com as amostras sendo preparadas por meio do corte das partículas esféricas ao meio, seguido da sua fixação no porta amostra de alumínio com uma fita adesiva de cobre, de modo a permitir registrar as imagens de microscopia tanto nas bordas como no centro da parte interna das partículas. Nessas análises constatou-se que não houve alterações visivelmente significativas na morfologia dos sólidos após a imobilização das espécies de

tungstênio seguida da sua calcinação, se comparado ao observado para as imagens da sílica Q15 antes da impregnação (Figuras 43e e 44e).

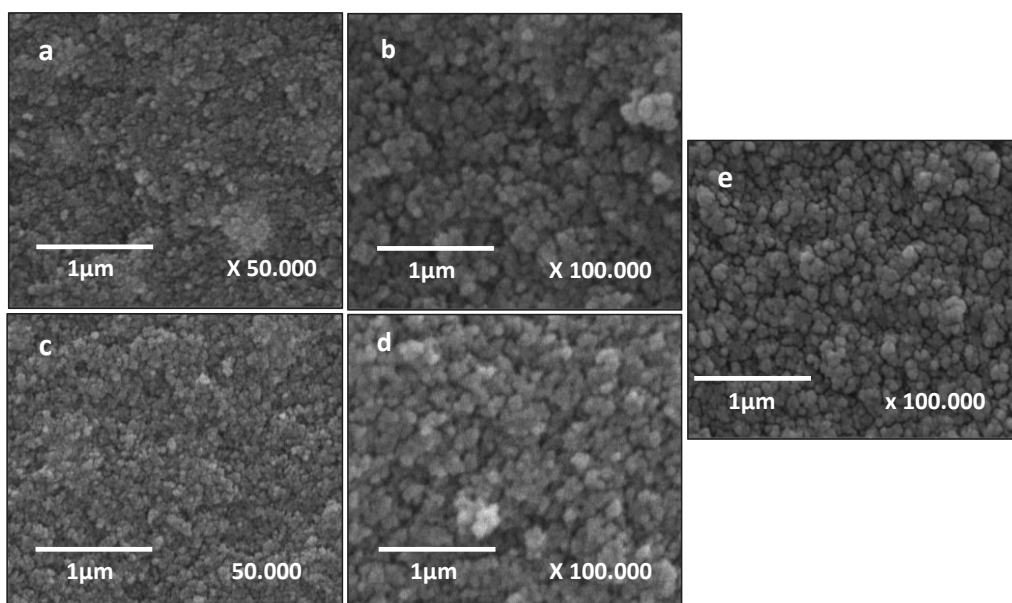


Figura 44: Imagem de MEV sendo (a) e (b) na região da borda da partícula do sólido Q15W-180, (c) e (d) do centro do sólido **Q15W-183** e (e) do centro da sílica Q15 pura.

1.2.3G Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A técnica de espectroscopia dispersiva de raios X (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) por meio da emissão de raios X característicos permite determinar a composição química de materiais bem como quantificar os elementos presentes na amostra ainda que de forma semi-quantitativa.

As análises de EDS possibilitaram fazer uma distribuição qualitativa dos compostos de tungstênio presentes nas diferentes regiões das partículas dos sólidos de sílica analisados, uma vez que por esta técnica, assim como na MEV, o preparo das amostras também ocorreu por meio da fixação das partículas partidas ao meio no porta-amostras, o que possibilitou fazer análise de composição química pontual em diferentes regiões da parte interna das amostras.

As Figuras 45a e 45b mostram as imagens de MEV com análise de EDS para os sólidos **Q15W-180** e **Q15W-183** mostrando a composição química do sólido e relacionando a proporção do tungstênio presente.

Pode-se observar que todas as imagens de MEV/EDS mostram um perfil de partícula de composição de tungstênio pouco homogêneo, uma vez que a quantidade de compostos de tungstênio nas bordas é maior que a quantidade encontrada no

centro da amostra. Esse fato já era esperado visto que a solução de tungstênio usada no método da impregnação tende a se concentrar nas bordas das esferas.

Os resultados de EDS corroboram a tendência do teor de tungstênio determinado por ICP-OES, observa-se que o sólido **Q15W-180**, obtido a partir de APT, um composto mais solúvel em água, apresenta o maior teor de W (11,05%, Tabela 4, item 1.2.3A) e as imagens de MEV com análise de EDS desse sólido (Figura 45a) indica que a maior concentração desse metal se encontra nas bordas das esferas. O mesmo, é observado para o sólido **Q15W-183**, que foi preparado com ácido tungstúico dissolvido em amônia. Embora o porcentual de tungstênio seja menor 8,01% (Tabela 4, item 1.2.3A) mediante a imagens da Figura 45b a imagem de MEV com análise de EDS demonstra que a maioria dos W encontram-se também nas bordas das esferas.

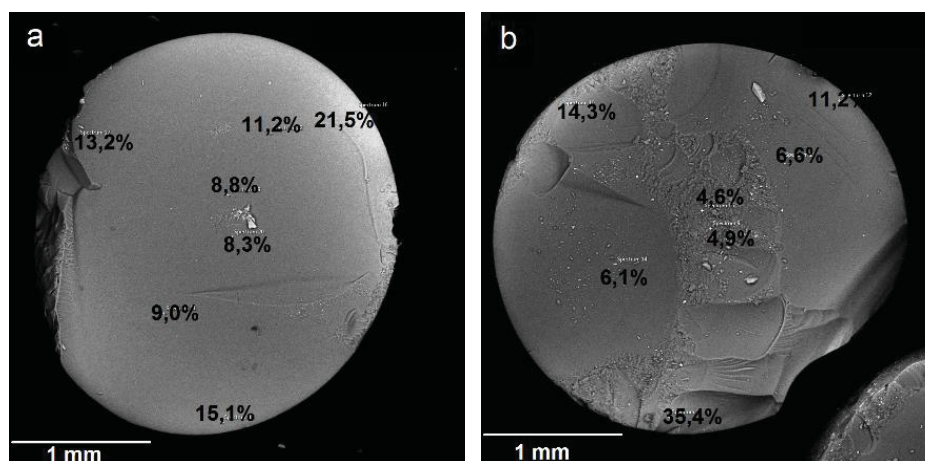


Figura 45: Imagens de MEV com análise de EDS dos sólidos: (a) **Q15W-180** e (b) **Q15W-183**.

Como as imagens de MEV/EDS mostraram que a impregnação dos compostos de tungstênio no sólido suporte de sílica Q15 não ocorrem de forma homogênea, fez-se uma avaliação mais completa para o sólido **Q15W-245** analisando-se 10 partículas desse sólido tendo sempre os mesmos 06 pontos de análise nos mesmos locais, sendo 3 nas bordas e 3 no centro, conforme demonstra a Figura 46.

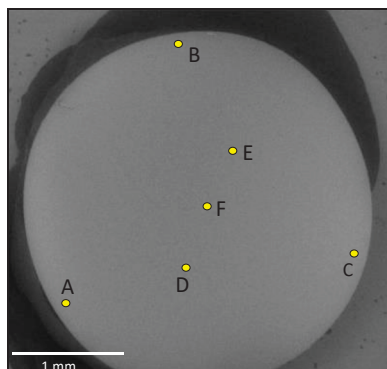


Figura 46: Imagens de MEV do sólido **Q15W-245** representando os locais de análise de EDS pontual.

Os resultados na Tabela 8 mostram que assim como nos sólidos **Q15W-180** e **Q15W-145** a impregnação dos compostos de tungstênio no sólido **Q15W-245** também ocorreu de forma heterogênea entre as partículas e que a maior concentração desse metal também se encontra nas bordas das esferas e uma concentração sempre menor no centro; sendo possível inclusive analisar a ausência do metal no centro das partículas quando estas possuem uma concentração muito baixa de tungstênio nas bordas (Tabela 8, amostras 5, 9 e 10).

Tabela 8: Resultados do teor de W (%) para a análise de MEV/EDS em diferentes pontos de diferentes partículas do sólido **Q15W-245**.

Amostra	TEOR de W (%)					
	Bordas			Centro		
	A	B	C	D	E	F
1	3,3	7,8	13,7	3,3	2,8	0,2
2	8,4	1,8	4,6	2,9	3,1	2,3
3	9,3	3,7	11,0	3,2	2,1	2,0
4	0,0	4,2	0,6	2,9	0,3	0,0
5	0,7	0,8	1,0	0,0	0,0	0,0
6	1,5	13	9,9	3,2	6,5	3,1
7	5,1	4,3	6,3	2,9	2,4	2,1
8	2,6	11,3	4,8	2,8	2,5	2,3
9	0,5	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0
10	0,0	0,3	0,9	0,0	0,0	0,0

Além do espectro cumulativo, a análise de EDS também fornece um mapa de distribuição dos diferentes elementos presentes na amostra. Os mapas são obtidos

por meio de varreduras do feixe de elétrons na área limitada pela imagem apresentada. Quando os detectores sinalizam a presença de um determinado elemento, o *software* do equipamento acrescenta um pixel branco na zona correspondente à área delimitada pela imagem.

Para se obter uma melhor avaliação sobre a distribuição espacial dos elementos que compõem os sólidos catalíticos, fez-se o mapeamento de composição elementar utilizando EDX (espectroscopia de energia dispersiva de raios X) para uma amostra do sólido **Q15W-245**, considerando que esta seja representativa para compreensão dos demais sólidos preparados.

A Figura 47 representa as imagens de microscopia de mapeamento de distribuição atômica por EDX para o sólido **Q15W-245**, onde, a imagem da Figura 47a mostra a área da amostra onde foi realizada a análise, destacando que se escolheu uma região que abrangesse parte da borda externa bem como o avanço até uma região mais interna do sólido.

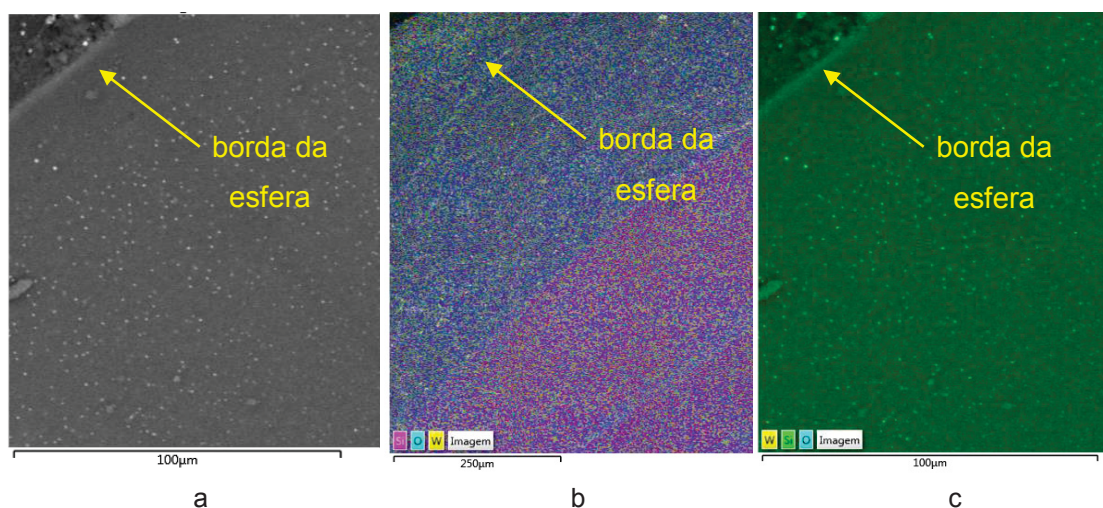


Figura 47: Imagens do mapeamento da distribuição dos elementos químicos presentes na composição do sólido **Q15W-245**: (a) região da amostra mapeada, (b) átomos tungstênio representado na cor amarela em contraste com os átomos de silício na cor lilás e oxigênio na cor azul claro (c) átomos de tungstênio representados na cor amarela em contraste com os átomos de silício em verde e oxigênio em azul.

Nesta imagem (Figura 47a) já é possível perceber, por meio de pontos brilhantes, a presença de materiais cristalinos presentes tanto nas bordas como no meio do sólido de sílica amorfa, que não apresenta brilho. De acordo com as imagens das Figuras 47b e 47c pode-se inferir que estes pontos brilhantes são correspondentes a compostos cristalinos de tungstênio, de acordo com o

mapeamento. Deste modo, por meio da análise de EDX, pode-se inferir também que além de haver uma efetiva impregnação de tungstênio, esse elemento também apresenta uma distribuição na camada externa do sólido e também uma significativa distribuição na área interna, indicando que os compostos de tungstênio encontram-se dentro e fora da esfera.

Outra tentativa de investigar o teor de tungstênio no sólido **Q15W-245** foi por meio da análise de EDS em diferentes pontos da camada externa de diferentes partículas. Para esta análise esferas do sólido foram fixadas inteiras em um porta amostras de alumínio com o auxílio de uma fita adesiva de cobre somado a aplicação de uma cola a base de carbono grafite, garantindo uma boa estabilidade apesar do tamanho das partículas esféricas (Figura 48).

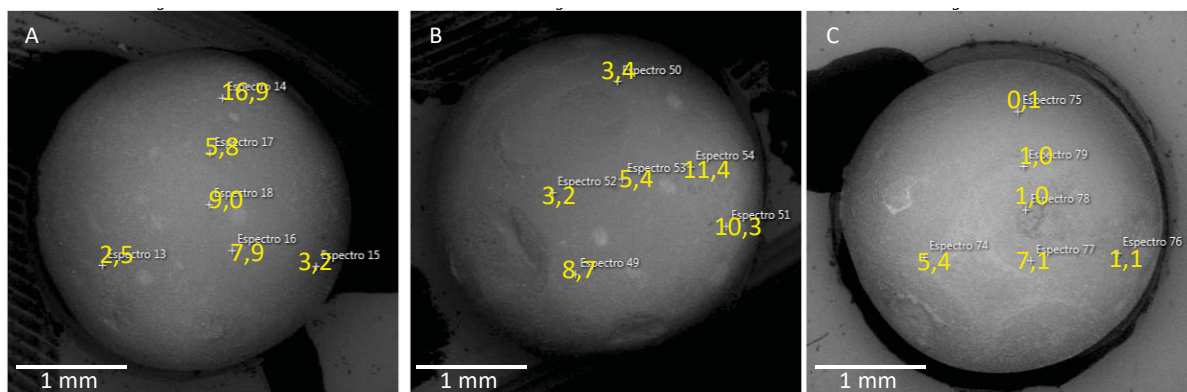


Figura 48: Imagens de MEV do sólido **Q15W-245** com análise pontual de EDS em diferentes pontos da camada externa das partículas esféricas.

Os resultados de EDS em relação ao teor de W na parte externa das partículas do sólido **Q15W-245** demonstraram que o perfil não homogêneo da concentração do metal pela partícula é o mesmo apresentado na parte interna, inclusive com valores próximos aos encontrados nas bordas internas das partículas partidas ao meio.

1.2.3H Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e SAED

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão possibilitam obter informações sobre a cristalinidade do composto associando a estas imagens em análises feitas em campo escuro em comparação com as respectivas análises feitas em campo claro. Observa-se nas imagens de campo escuro para os sólidos **Q15W-180** e **Q15W-183** (Figura 49b e 49e) a presença de pontos brilhantes que podem estar associados a presença de espécies cristalinas provavelmente envolvendo o tungstênio

na composição das partículas de amostra, fato não observado para o sólido de sílica Q15 pura (Figura 49g).

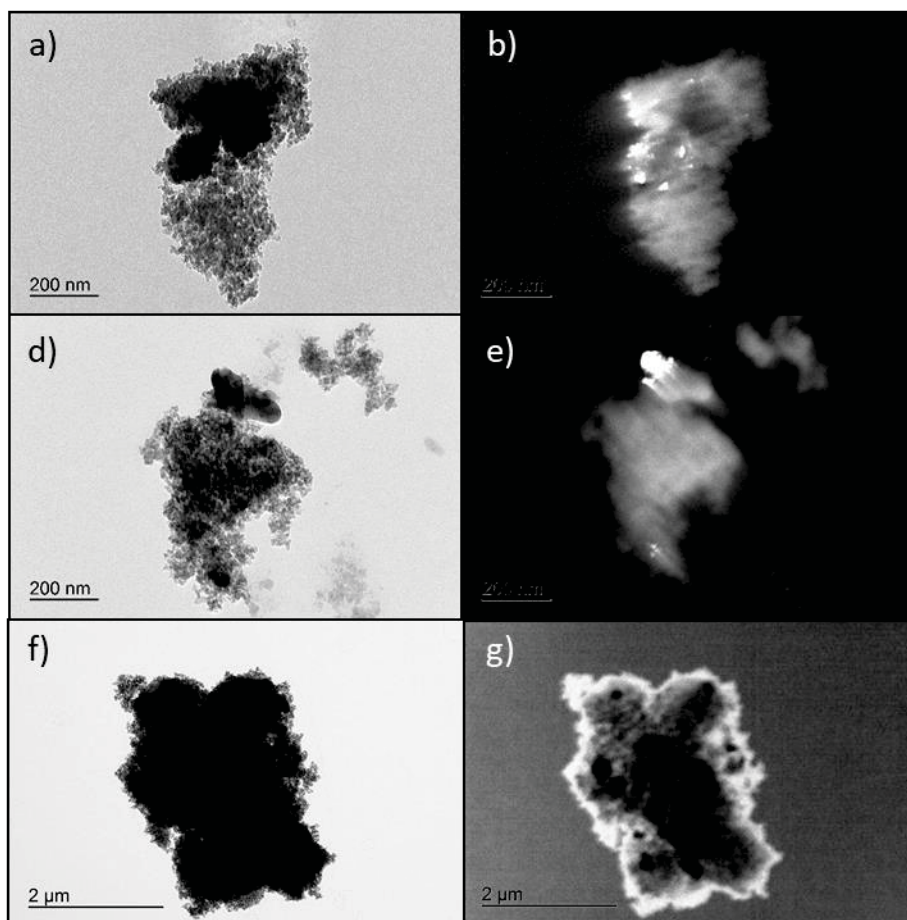


Figura 49: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do sólido **Q15W-180** (a) em campo claro e (b) em campo escuro e do sólido **Q15W-183** (d) em campo claro e (e) em campo escuro e para o sólido Q15 puro (f) campo claro e (g) campo escuro.

A Figura 50 apresenta a imagem da análise de SAED correspondente da sílica mesoporosa Q15 pura (Figura 50a) onde há somente a presença de luz na forma circular que gradativamente do centro para as bordas fica mais fraca, indicando que o sólido apresenta somente estrutura amorfa. Após este sólido amorfo sofrer a impregnação de compostos de tungstênio, este passa a apresentar na imagem de SAED (Figura 50b), pontos claros espalhados de forma organizada do centro em direção as bordas, significando que a amostra apresentou uma organização cristalina após a impregnação de compostos de tungstênio no sólido suporte.

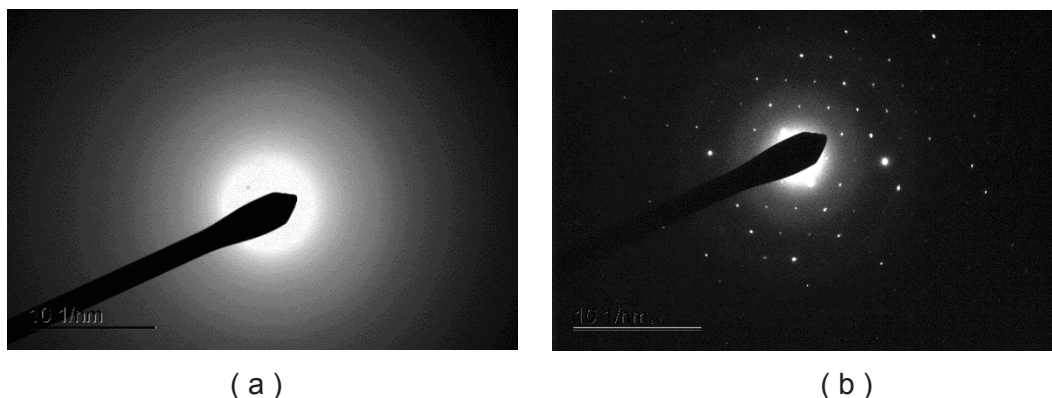


Figura 50: Imagem de SAED (a) da sílica Q15 pura indicando que o sólido é amorfo e puro e (b) do sólido **Q15W-245** indicando que a amostra passou a apresentar um perfil cristalino devido a presença de compostos de tungstênio no sólido.

1.2.3I Análise textural

Os resultados das análises texturais de medidas de absorção de N_2 para os sólidos Q15, **Q15W-180** e **Q15W-183** são apresentados na Tabela 8 que mostra os valores de área específica (S_{BET}), volume do poro (V_P) e diâmetro médio do poro (D_P).

As Figura 51 e 52 apresentam as isotermas de adsorção de N_2 obtidas nas análises texturais.

Foi observado na Figura 23a (item 1.2.1B) que o sólido de sílica *mesoporosa* Q15 pura apresenta isoterma de adsorção do *Tipo V* com histerese do tipo H1 que são características de materiais mesoporosos que apresentam poros com tamanho entre 2 a 50 nm de acordo com a classificação da IUPAC [36]. A Figura 23b (item 1.2.1B) mostrou a curva de distribuição de tamanho de poros para a sílica Q15 pura, a qual confirma que o sólido é mesoporoso segundo a classificação IUPAC [36]. Quando a Figura 23 (item 1.2.1B) é comparada com os resultados obtidos para os sólidos resultantes da impregnação de compostos de tungstênio (Figuras 51 e 52) o que se observa é que não houveram mudanças significativas. Os tamanhos de poro após a impregnação passaram a ter um diâmetro de poro centrado em sua grande maioria na região de 10 a 30 nm para ambos os sólidos **Q15W-180** e **Q15W-183**. Além disso, as isotermas de adsorção apresentam perfis semelhantes ao da sílica Q15 antes da impregnação.

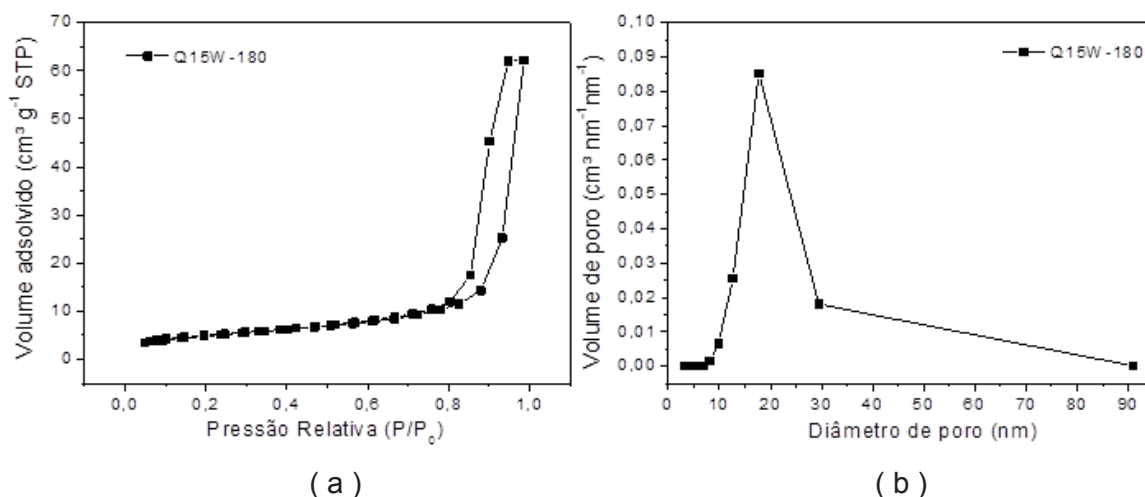


Figura 51: (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para o sólido **Q15W-180** e (b) curva de distribuição de tamanho de poros calculada por NLDFT do sólido **Q15W-180**.

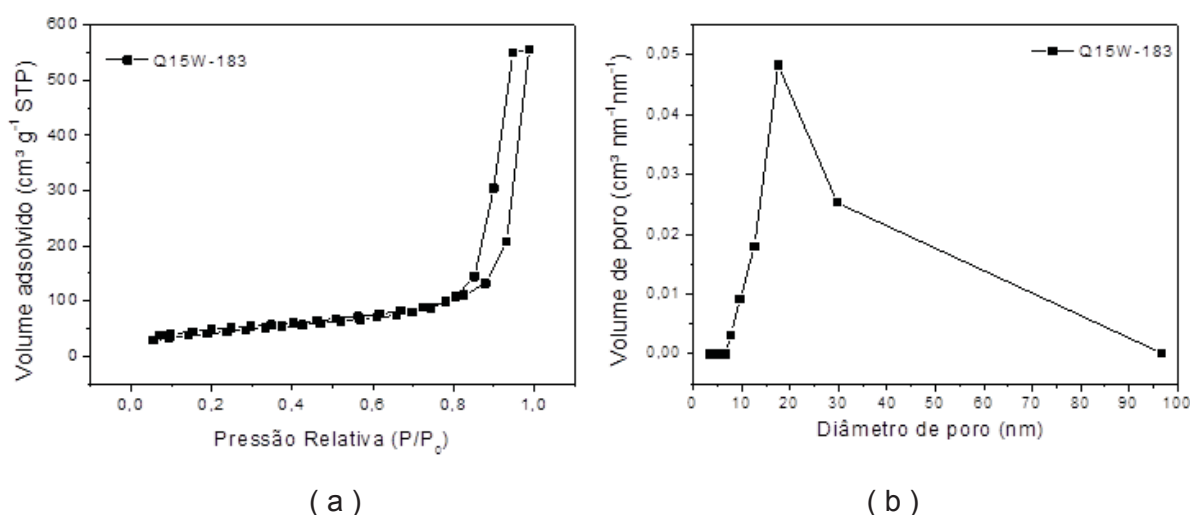


Figura 52: (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para o sólido **Q15W-183** e (b) curva de distribuição de tamanho de poros calculada por NLDFT.

A Tabela 9 mostra que após impregnação de compostos de tungstênio na sílica Q15 os sólidos resultantes apresentam menor área superficial provavelmente causada pela formação de compostos de tungstênio resultantes do processo de impregnação e calcinação.

Mediante os resultados de porcentagem de tungstênio encontradas pelas análises de ICP-OES bem como dos valores de área superficial, é possível estimar a distribuição de átomos de tungstênio por área (átomos/nm²) e os resultados mostram que a distribuição de átomos de tungstênio no sólido é baixa e inferior a 2 átomos por nm². Esse resultado foi inferior ao observado recentemente em nosso grupo de

pesquisa por santos e colaboradores [9] que impregnou o WO_3 sobre zircônia e obteve valores de cerca de 7, 9, 13 e 23 átomos por nm^2 . A dispersão de átomos por área de suporte pode influenciar no resultado catalítico. No caso do trabalho citado, a dispersão de cerca de 9 átomos por área levou a sólidos mais eficientes na reação de esterificação que 13 ou 23 átomos por nm^2 .

O sólido resultante da impregnação do paratungstato de amônio na sílica Q15, apresentou leve aumento no valor de átomos por área, se comparado ao sólido resultante da impregnação do ácido tungstístico di-hidratado (1,8 versus 1,6). no entanto, ambos os valores são ainda muito inferiores aos observados por santos e colaboradores [9].

Tabela 9: Condições gerais para a preparação dos sólidos preparados por impregnação de compostos de tungstênio em sílica Q15 e vidro e resultados das análises texturais.

Sólido	Reagente de W usado na impregnação	Solvente de reação	W (%) ICP OES ^a	W (%) EDS ^b	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	D _p (nm)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	W átomos nm ⁻²
Q15	-	-	-	-	356,323	12,651	1,162	-
Q15W-180	APT	água	11,05 ± 0.90	12,5	203,267	17,696	0,974	1,8
Q15W-123	Na ₂ WO ₄	água	1,12 ± 0.50	-	-	-	-	-
Q15W-245	W-148	NH ₃ (aq)	8,01 ± 0.83	11,8	164,253	17,463	0,863	1,6
VW-376	W-148	NH ₃ (aq)	-	-	-	-	-	-

S = Área superficial específica; D_p= diâmetro de poro; V_p= volume de poro; (-) = não determinado

1.2.3J Determinação dos sítios ácidos

A fim de caracterizar melhor os sólidos catalíticos preparados nesse trabalho e correlacionar suas propriedades inerentes a composição e estrutura com os resultados catalíticos, foram realizadas caracterizações desses sólidos quanto à presença de sítios ácidos de Lewis e/ou de Brønsted, pela técnica DRIFT utilizando como molécula sonda a piridina [38,105].

A piridina é uma molécula-sonda comumente usada para monitorar sítios ácidos de adsorção em óxidos metálicos, pois a piridina adsorvida mostra bandas bastante características em espectros de infravermelho, de acordo com o tipo de interação que ela faz com o com a superfície do sólido. Essas interações podem ser de três maneiras, conforme mostrado na figura 53: (a) ligação do par de elétrons não-ligantes do nitrogênio da piridina com o hidrogênio de um grupo hidroxila da superfície do sólido (piridina interagindo com sítios do suporte com características de ácidos de Lewis e Brønsted), (b) ligação do par de elétrons do nitrogênio da piridina com o hidrogênio da hidroxila, havendo a formação do cátion piridínio (piridina interagindo com sítios de Brønsted do suporte) e (c) ligação coordenada do par de elétrons do nitrogênio com orbitais d vazios do tungstênio (piridina interagindo com sítios ácidos de lewis do suporte) [65,96].

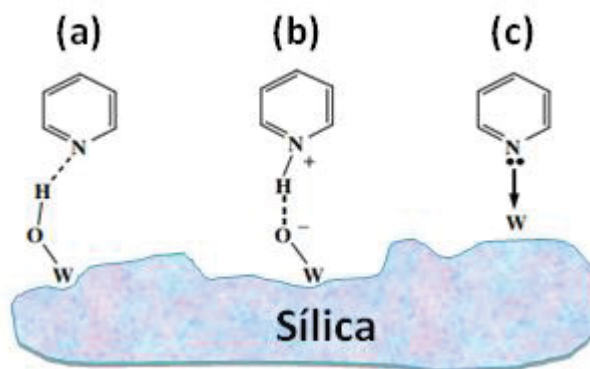


Figura 53: Representação de algumas possibilidades de ligação entre a superfície de sólido de sílica contendo espécies de tungstênio e a piridina: (a) formando ligação de hidrogênio, (b) formando o íon piridínio via transferência do próton dos grupos hidroxila de superfície e (c) se coordenando a um sítio ácido de Lewis.

Os sólidos resultantes da interação do vapor de piridina e concomitante adsorção dessa base pelos sítios ácidos presentes na superfície dos sólidos de sílica

ou sílica contendo espécies de tungstênio impregnadas, apresentam espectros de FTIR (Figura 54) que mostram bandas de vibração em cerca de 1450 cm^{-1} e cerca de 1610 cm^{-1} que podem ser atribuídas a vibrações resultantes da interação da piridina com sítios ácidos de Lewis (**L**) sendo esses sítios ácidos considerados fortes. em cerca de 1578 cm^{-1} observa-se uma banda de vibração característica de interação da piridina com sítios ácidos de Lewis (**L**), porém sendo esses sítios ácidos fracos. A banda em cerca de 1540 cm^{-1} é considerada uma banda típica para a interação da piridina com sítios ácidos de Brønsted-Lowry (**B**) e em cerca de 1490 cm^{-1} uma banda atribuída a vibração decorrente da interação da piridina com sítios ácidos de Brønsted e Lewis (**BL**) [106].

por meio dos resultados obtidos nos espectros de DRIFT (figura 54) para as amostras com piridina adsorvida, percebe-se que nos espectros das esferas de vidro e do sólido **VW-376** não foram observadas bandas significativas características das vibrações características dessa base quando está interagindo com os referidos sítios ácidos, sugerindo que estes dois sólidos não apresentaram uma forte interação com a molécula sonda de piridina e portanto os sítios ácidos nesses sólidos não são fortes ou em número significativo [106].

Nos espectros referentes a interação de piridina com as amostras contendo como sólido suporte a sílica mesoporosa (**Q15**, **Q15W-180** e **Q15W-245**) as bandas atribuídas as vibrações da molécula de piridina em decorrência da sua interação com os sítios ácidos, são claramente pronunciadas em 1448 cm^{-1} (**L**) e 1598 cm^{-1} (**L**) que são bandas atribuídas preferencialmente a vibrações da molécula em interação com os sítios de acidez de Lewis. É possível perceber que essas duas bandas aumentam significativamente no sólido de sílica mesoporoso após a impregnação com os compostos de tungstênio, tanto proveniente do APT (**Q15W-180**) quanto do ácido tungstístico (**Q15W-245**). Também é possível observar que todos os sólidos contendo sílica mesoporosa como sólido suporte, apresentam bandas típicas atribuídas a presença de íon piridínio coordenado aos sítios ácidos de Brønsted, em 1540 cm^{-1} (**B**) e também a banda em 1490 cm^{-1} característica dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis (**BL**).

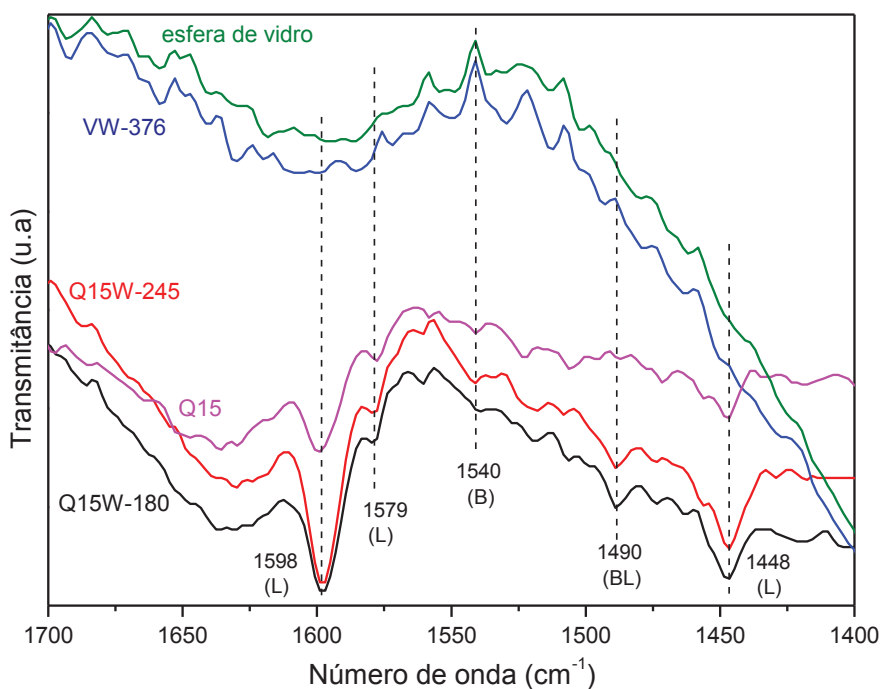


Figura 54: Espectro de DRIFT com sólidos catalíticos tendo em sua superfície adsorção de vapor de piridina, sendo as esferas de vidro (verde), **VW-376** (azul), **Q15W-245** (vermelho), Q15 pura (rosa) e **Q15W-180** (preto).

A proporção relativa entre as bandas espectrais dos sítios ácidos de Lewis (**L**) e Brönsted (**B**) foi determinada relacionado as áreas das bandas em 1448 cm^{-1} (sítios ácidos de Lewis) com a banda em 1540 cm^{-1} (sítios ácidos de Brönsted). A determinação da proporção entre a quantidade de sítios ácidos de Lewis (**L**) e Brönsted (**B**) no sólido catalítico possibilita correlacionar com as demais caracterizações dos sólidos e inferir sobre a atividade catalítica desse composto em reações que dependem da presença de sítios ácidos como é o caso das reações de esterificação. Os resultados estão reportados na Tabela 10.

De forma qualitativa a proporção entre os sítios ácidos de Brönsted e de Lewis na mesma amostra nas análises realizadas, pode ser inferida por meio do cálculo da relação entre áreas totais destas duas bandas. No entanto, tal relação está sujeita a muitos erros, devido as larguras desuniformes dessas bandas [65].

Kumar e colaboradores estudaram as características ácidas de diferentes sólidos catalíticos e especificamente para os sólidos a base de sílica ativado com Ni, que apresentou sítios catalíticos em 1450 cm^{-1} (sítios ácidos de Lewis) e em 1540 cm^{-1} (sítios ácidos de Brönsted), atribuindo a alta atividade catalítica apresentada pelo sólido com níquel ao alto número de sítios ácidos de Lewis (**L**) em comparação com os sítios ácidos de Brönsted (**B**), tendo uma relação (**B/L**) de 0,38 [70].

Tabela 10: Razão dos sítios ácidos de Brönsted/Lewis (**B/L**) calculado par os sólidos preparados baseando-se na análise de DRIFTS após adsorção com piridina. ($B_{\text{área}}=1448\text{ cm}^{-1}$; $L_{\text{área}}=1540\text{ cm}^{-1}$).

Sólidos	Razão B/L
Esfera de vidro	-
VW-376	-
Q15	1,08
Q15W-180	0,41
Q15W-245	0,43

(-) = não apresentou bandas características dos sítios ácidos (**B/L**).

Por meio dos resultados obtidos nos espectros de DRIFT que trazem as bandas características dos ácidos de Lewis pela ativação com uma molécula sonda de piridina, é perceptível que após a adição dos compostos de tungstênio no sólido de sílica merosposa (**Q15W-180** e **Q15W-245**), estes passaram a apresentar uma banda em 1448 cm^{-1} e 1598 cm^{-1} muito mais pronunciadas, indicando que o sólido passou a ter uma característica ácida mais pronunciada. Este fato é corroborado ao avaliar que a relação entre a acidez de Brönsted (**B**) e a acidez de Lewis (**L**) (Tabela 09). Os sólidos preparados com o suporte de sílica mesoporosa, apresentaram uma menor relação entre os sítios ácidos de Bronste com Lewis, significando que estes apresentam uma maior acidez de Lewis e por conseguinte, podem tornar-se melhores catalisadores para as reações de esterificação (resultado a ser discutido mais adiante).

Também é possível perceber que as esferas de vidro puras e o sólido **VW-376** não apresentaram bandas características dos sítios ácidos de Lewis (**L**) ou Brönsted (**B**) como já discutido, então espera-se que esses sólidos não apresentem bons resultados catalíticos na referida reação.

Sabe-se que há uma grande variedade de espécies de óxidos de tungstênio que podem estar coordenados aos grupos silanóis da sílica e que podem levar a formação de óxidos mistos estáveis (Figura 55) [93].

Óxidos binários ou óxidos mistos são caracterizados pela presença de dois óxidos ligados de forma efetiva, ou seja, estão ligados por ligações químicas e não simplesmente intercalados via processo mecânico. É comum para estes óxidos haver um desbalanceamento de carga se os óxidos possuírem sítios positivos com

diferentes números de oxidação e assim levando ao surgimento de um resíduo de carga (+ ou -) que resulta nos sítios ácidos de Lewis (**L**) ou Brønsted -Lowry (**B**) [107]

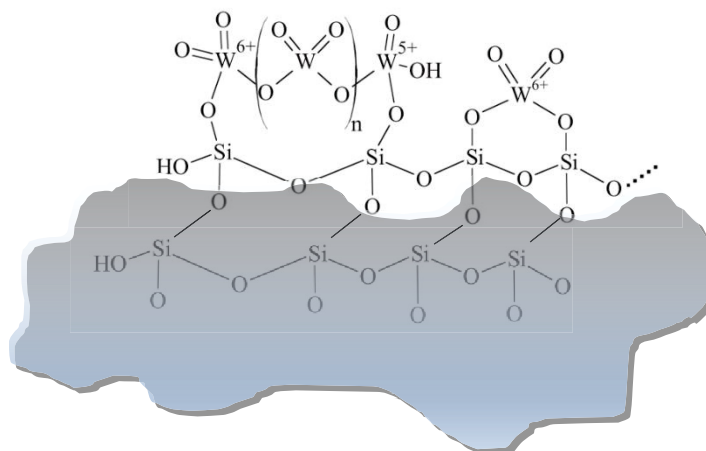


Figura 55: Proposta de modelos ilustrativos para representar a estrutura do sólido catalítico tendo como suporte a sílica mesoporosa e a impregnação de compostos de tungstênio representando possíveis estados de oxidação para os óxidos de tungstênio. Adaptado da referência 65.

Estes comportamentos podem ser explicados pelo Postulado de Tanabe que determina:

- I- o número de coordenação dos elementos positivos nos óxidos são os mesmos após a formação do óxido binário.
- II- o número de coordenação do elemento negativo (oxigênio) no componente principal (majoritário) é mantido para todos os oxigênios da mistura.

A Figura 56a ilustra a formação de um óxido binário entre o WO_{3-x} quando o tungstênio está num estado de oxidação 5+ e o SiO_2 (majoritário). A diferença de carga para cada ligação é +0,2, ou seja, este resíduo de carga evidencia o aparecimento de sítios ácidos de Lewis, o que não acontece quando o óxido binário é composto entre o WO_3 e o SiO_2 (majoritário), (Figura 56b) onde a diferença de carga é nula, não havendo carga residual e portanto, não tendo perfil ácido. Sendo assim por meio desses postulados é possível inferir que o aparecimento de maior acidez nos sólidos compostos por sílica e tungstênio pode estar relacionado a presença de espécies de W^{5+} corroborando os resultados apresentados pelas técnicas de XPS e difração de raios X.

Na representação esquemática da Figura 56 é possível visualizar o número de coordenação dos elementos positivos no óxido binário entre os óxidos de tungstênio e sílica, conforme postulados de Tanabe.

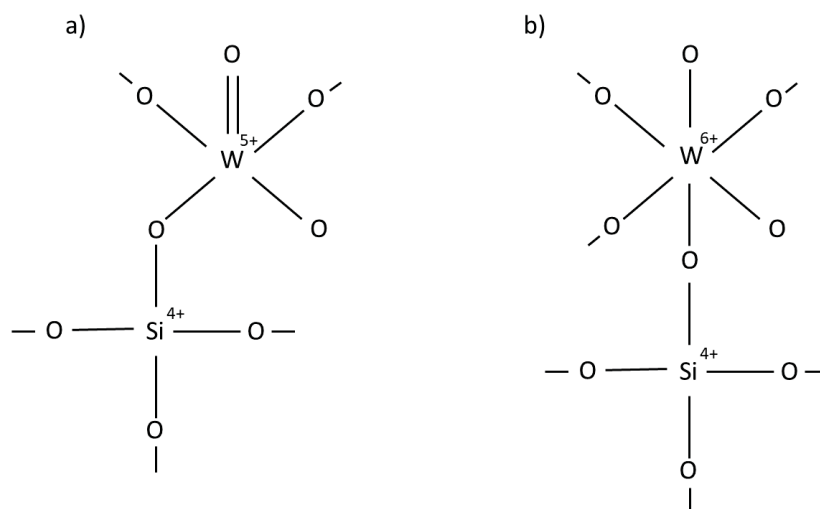


Figura 56: Representação esquemática do modelo de uma estrutura esquemática de um óxido binário entre o óxido de silício (majoritário) e os óxido de tungstênio (minoritário), sendo em a) formado pelo óxido de tungstênio no estado de oxidação 5+ (WO_{3-x}) e b) formado pelo óxido de tungstênio no estado de oxidação 6+ (WO_3) (Fonte: Autor).

1.2.3K Caracterização dos sólidos catalíticos por termogravimetria (TG)

Todos os sólidos catalíticos mostraram um perfil de eventos térmicos semelhantes entre si, classificados de forma arbitrária que os sólidos catalíticos não sofrem degradação ou perda de massa, garantindo uma estabilidade térmica que permite sua utilização em condições bastante drásticas. O volume de perda de massa tanto para o sólido **Q15W-180** quanto para o sólido **Q15W-245** (Figura 57) foi compatível com o teor de água presente na amostra, conforme determinado pelas análises de XPS para cada sólido (abaixo de 2,0%).

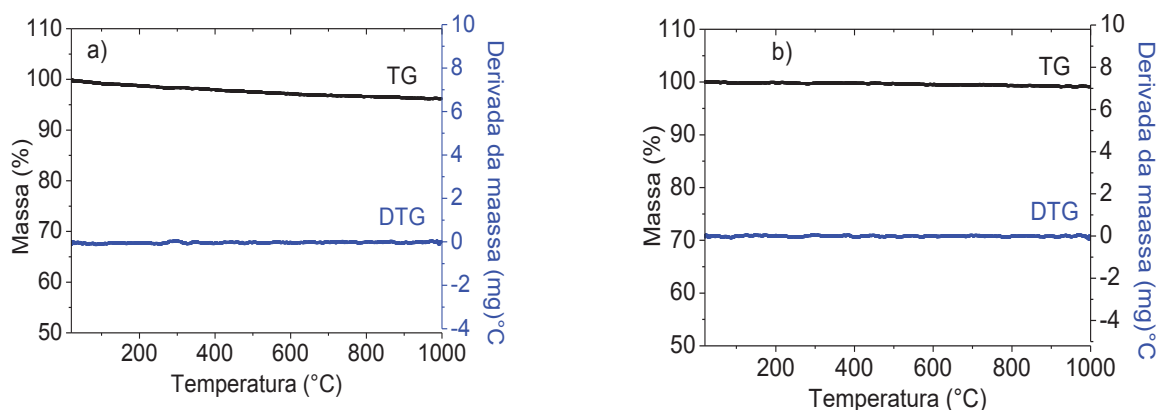


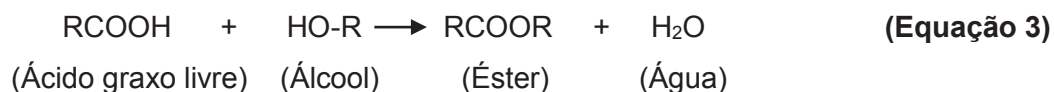
Figura 57: Curvas termogravimétricas e de primeira derivada das amostras a) **Q15W-180** b) **Q15W-245**.

1.2.4 Investigação da atividade catalítica dos sólidos em reações de esterificação

Após os sólidos resultantes da impregnação de compostos de tungstênio em sílica Q15 e esferas de vidro terem sido preparados e caracterizados pelas técnicas disponíveis, eles foram investigados como catalisadores em reações de esterificação de ácido graxo por álcool visando correlacionar as suas propriedades e os resultados catalíticos.

A reação de esterificação (Equação 3) de ácidos graxos por álcoois é uma reação reversível e que precisa de catalisadores para que ela ocorra de forma mais rápida.

Os catalisadores ácidos, têm por função aumentar a eletrofilicidade do carbono da carbonila do ácido e favorecer o ataque do grupo nucleófilo do álcool formando um composto intermediário tetraédrico que ao final liberará uma molécula de água e um éster, além do catalisador que pode ser recuperado e reutilizado para novos ciclos de reação se ele for passível de recuperação.



A reação utilizada para investigação da atividade catalítica dos compostos preparados foi a de esterificação de ácido palmítico por metanol numa razão molar de 12:01 e uma quantidade de catalisador de 10% em relação a massa do ácido. Cada

reação permaneceu por 6 h a 120 °C e foram realizadas em dois sistemas diferentes, sendo o primeiro em um reator autoclave (Parr®) de 50 mL o qual possui um aquecimento por resistência elétrica e agitação mecânica vigorosa por pás. Além disso, foi utilizado também um sistema solvotérmico de 50 mL com aquecimento por banho de óleo e agitação do meio de reação por meio de uma barra magnética.

Cada reação foi realizada no mínimo em triplicata e os produtos de reação foram determinados por titulação e por cromatografia a gás visando comparar essas duas técnicas de análise.

Após as reações os sólidos catalíticos foram separados e passaram por um processo de purificação por meio de calcinação para remover todas as matérias orgânicas e serem reutilizados em um novo ciclo de reação. Este processo de reuso foi feito por diversas vezes para investigar a capacidade de reutilização e estabilidade dos sólidos catalíticos, sendo utilizado de duas formas distintas, calcinação a 600 °C por 8 h e por somente 1 h.

Antes da investigação dos sólidos sintetizados, efetuou-se as reações controle, que são realizadas na ausência de qualquer catalisador (conversão térmica) e depois utilizando somente os sólidos suporte puros. O objetivo dessa etapa foi investigar se os sólidos adquiriram atividade catalítica após a ativação com os diferentes compostos de tungstênio ou formas de síntese e também a influência da forma dos sólidos quanto a porosidade do sólido suporte.

1.2.4A Reações catalíticas realizadas em reator autoclave (Parr®) de 50 mL

Inicialmente, As reações de esterificação do ácido palmítico e o álcool o metanol foram realizadas no reator autoclave (Parr®), e seguiram as mesmas condições (temperatura, tempo, razão molar álcool/ácido graxo) das reações utilizadas pelo grupo em trabalhos anteriores [8,10] e foram adotadas como condições padrão iniciais nesse trabalho de investigação catalítica dos sólidos preparados.

A porcentagem de conversão do ácido ao éster correspondente foi determinada por titulação do ácido remanescente com solução aquosa de NaOH previamente padronizada, seguindo a norma AOCS Ca-5-40 [87]. As reações catalíticas de conversão do ácido ao éster metílico, foram realizadas no mínimo em triplicata (Figura 30).

As reações consideradas controle feitas nesse trabalho (a) na ausência de catalisador, (b) na presença de sílica Q15 (sem tungstênio), (c) com o WO₃ como sólido catalítico ou (d) na presença de esferas de vidro (sem tungstênio),

apresentaram valores de conversão na faixa de 35% a 41% nas condições experimentais investigadas (Figura 58). No entanto, quando foram utilizados os vários sólidos preparados nesse trabalho, resultantes da impregnação de compostos de tungstênio em diferentes sólidos suporte, foi possível observar que alguns apresentaram valores de conversão significativamente superiores aos observados nas reações controle e que alguns sólidos não apresentaram ganho catalítico ou este ganho não foi expressivo, sugerindo desta maneira, que a presença de espécies de tungstênio em alguns sólidos suporte, levaram a características que contribuem significativamente para a melhoria da atividade catalítica para as reações de esterificação do ácido palmítico (Figura 58).

Como exemplos de sólidos que apresentaram valores de conversão muito bons podem ser citados os sólidos **Q15-W180**, **Q15-W183** e **Q15-W245**. Particularmente, é importante ressaltar que os sólidos **Q15-W183** e **Q15-W245**, preparados a partir do precursor de tungstênio o ácido tungstico, que é cerca de 34 vezes mais barato que o o APT, apresentou resultado catalítico semelhante ao sólido **Q15-180** preparado com esse precursor de tungstênio (APT).

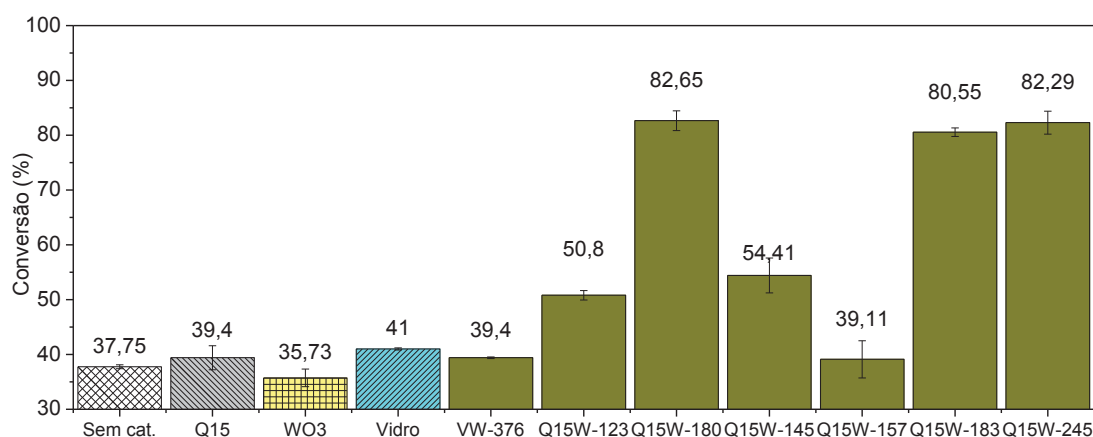


Figura 58: Resultados de porcentagem de conversão do ácido palmítico em éster palmitato de metila utilizando como catalisador diferentes sólidos. Condições de reação: Reator autoclave (Parr®) 50 mL a 120 °C; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação sob agitação mecânica vigorosa. Meios de impregnação dos sólidos: Paratungstato de amônio em água (sólido **Q15W-180**), tungstato de sódio di-hidratado em água (sólido **Q15W-123**), ácido tungstico mono-hidratado em água (sólido **Q15W-145**), ácido tungstico di-hidratado em água (sólido **Q15W-157**) e em amônia aquosa (sólidos **Q15W-183** e **Q15W-245**) e os respectivos controles utilizando a sílica Q15 pura, o ácido tungstico obtido da calcinação do ácido **W-122**, das esferas de vidro (sem tungstênio) e por fim na ausência de qualquer catalisador.

Na reação controle, onde não há qualquer catalisador no meio de reação, o resultado da conversão do ácido palmítico ao seu respectivo éster foi de aproximadamente 37%, proveniente da conversão térmica, conforme também relatado por Kulal et al. [99]. As reações contendo somente a sílica Q15 pura quanto com o sólido WO_3 proveniente da calcinação do sólido **W-122** a 600 °C por 8 h, apresentaram conversões de 39,4% e 35,7% do ácido ao éster, respectivamente, demonstrando que esses sólidos não apresentam atividade catalítica significativa, uma vez que se pode inferir que a conversão observada foi advinda somente da conversão térmica e não houve nenhum ganho catalítico proveniente do sólido adicionado ao meio. É interessante notar que mesmo o composto contendo tungstênio (WO_3) não apresenta atividade catalítica significativa, sugerindo que o tungstênio presente nesse sólido não é eficiente como catalisador na reação analisada [9].

O sólido **Q15W-123** preparado com o precursor de tungstênio $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresentou conversão de 50,8%. Esse resultado pouco expressivo, pode estar relacionado a baixa quantidade de tungstênio retida no sólido (1,2%, Tabela 4, item 1.2.3A). Além disso, após a reação catalítica observou-se a total pulverização do sólido, sugerindo que o processo de impregnação tungstênio usando esse precursor leva a um sólido de sílica de baixa resistência mecânica. Essa observação inviabiliza a recuperação eficiente do catalisador para posterior reuso.

Resultados de porcentagem de conversão do ácido palmítico em éster palmitato de metila

O sólido **Q15W-180** obtido pela impregnação de paratungstato de amônio apresentou excelente resultado catalítico (82,62%) e visualmente observou-se a manutenção das características da partícula de sílica sugerindo que esta possui uma resistência mecânica satisfatória quando esse precursor de tungstênio foi usado.

Como um dos objetivos desse trabalho é preparar sólidos catalíticos de baixo custo, decidiu-se investigar como fonte de tungstênio, os ácidos tunguísticos, que são obtidos a partir do tungstato de sódio e apresentam-se como uma opção de reagente mais barato que o APT.

O ácido tunguístico foi obtido na forma mono-hidratada (**W-122**) e na forma di-hidratada (**W-148**) a fim de se investigar se o teor de hidratação do precursor de tungstênio resultaria em sólidos catalíticos diferentes.

Os sólidos **Q15W-145** e **Q15W-157** foram sintetizados utilizando como precursores de tungstênio os ácidos tunguísticos mono (**W-122**) e di-hidratados (**W-**

148) respectivamente. Esses sólidos apresentaram modestos resultados catalíticos (Figura 58). Tal fato está relacionado à baixa quantidade de tungstênio apresentado pelos sólidos (cerca de 2,0%, Tabela 4, item 1.2.3A). Como discutido anteriormente, o baixo teor de tungstênio desses sólidos está diretamente relacionado à baixa solubilidade dos ácidos tunguísticos em água, solvente inicialmente usado na reação de impregnação. Neste sentido, de forma investigativa, fez-se uma nova reação de impregnação da sílica Q15 solubilizando o ácido tunguístico di-hidratado (**W-148**) em uma solução de amônia aquosa 0,5 mol L⁻¹. O sólido **Q15W-183** resultante apresentou alto teor de tungstênio (8 % a 12%, Tabela 4, item 1.2.3A) e uma conversão de 80,55%, representando um ganho catalítico de aproximadamente 43% se comparado às reações controle (58), resultado esse equivalente ao obtido com o melhor sólido catalítico investigado (**Q15W-180**), que foi preparado com o APT um precursor de tungstênio muito solúvel em água, mas muito mais caro.

O conjunto de resultados apresentados na Figura 58 sugere que a atividade catalítica dos sólidos preparados deve estar associada ao arranjo das espécies de tungstênio ligadas ao suporte sílica, principalmente na superfície. Esse fato ficou evidente ao se usar o sólido **Q15W-180** triturado em lugar das esferas como catalisador da reação. Nessa situação observou-se que o valor de conversão, manteve-se semelhante ao resultado obtido com o uso das esferas inteiras, apesar de se esperar resultado diferente, visto ter-se utilizado um sólido triturado, o que representa grande aumento na área de contato entre o catalisador e os reagentes.

Outra forma encontrada para avaliar os fatores que influenciam a atividade catalítica dos sólidos baseados em sílica Q15, foi preparar um catalisador por meio da impregnação de compostos de tungstênio em um suporte não poroso. Como o objetivo é fazer uma relação de comparação direta com os sólidos baseados na sílica Q15 mesoporosa que é comercializada na forma de esferas com diâmetro médio de aproximadamente 5 mm e uma área superficial de 356,3 m² g⁻¹, optou-se por utilizar como sólido suporte esferas de vidro, que possuem praticamente o mesmo diâmetro de da sílica Q15 e não apresentam poros.

O sólido denominado **VW-376** foi preparado seguindo rigorosamente o procedimento de síntese dos sólidos utilizando como suporte a sílica Q15 e o ácido tunguístico di-hidratado como precursor de tungstênio (**Q15W-180**, **Q15W-183** e **Q15W-245**).

Conforme pode-se perceber no gráfico da Figura 58, as reações utilizando este sólido **VW-376** como catalisador não apresentaram nenhum ganho catalítico significativo para as reações de esterificação de ácido palmítico se comparado ao

sólido de esferas de vidro, sendo o valor de 41% referente provavelmente a conversão térmica, que ocorre mesmo na ausência de qualquer catalisador.

Por meio destes primeiros testes catalíticos em reações de esterificação utilizando os diferentes sólidos sintetizados (Figura 58), é possível fazer uma correlação direta do desempenho catalítico dos sólidos e os resultados de caracterização.

Inicialmente pode-se observar que os sólidos que apresentaram maior atividade catalítica (sólidos **Q15w-180**, **183** e **245**) foram aqueles que apresentaram maior porcentagem de tungstênio (tabela 4, item 1.2.3A), independente de ser vidro ou sílica, ou seja, parece que a questão da textura (poros) do sólido catalítico não pode ser corretamente avaliada ao se empregar as esferas de vidro como suporte.

No entanto, se avaliar a atividade catalítica do composto WO_3 puro (resultante da calcinação do ácido tungústico **W-122** a 600 °C por 8 h) que tem alta concentração de tungstênio por massa de sólido, observa-se que não houve ganho catalítico acima do obtido pela conversão térmica, sugerindo que a qualidade e não a quantidade das espécies de tungstênio presentes no sólido catalítico são mais relevantes para o resultado catalítico observado.

Wan e colaboradores estudaram as características e a atividade catalítica (eficiência e seletividade) de heteropoliácidos imobilizados em sílica como catalisadores sólidos em reações de esterificação do ácido oléico com glicerol em monooleato de glicerol (GMO) e compararam com a reação realizada em fase homogênea com ácido sulfúrico [77]. Os autores obtiveram valores excelentes de conversão e seletividade utilizando os catalisadores sólidos (98% e 95% respectivamente) e equivalentes aos comparados com o ácido sulfúrico (100% e 89,9%). Os autores atribuíram a elevada atividade catalítica destes sólidos a formação de óxidos de tungstênio do tipo WO_{x-3} e WO_3 na superfície do sólido, ou seja, devido ao tungstênio estar em diferentes estados de oxidação (W^{5+} e W^{6+}) em seus óxidos, o que conferiu aos sólidos preparados uma elevada acidez [77].

As análises de difração de raios X e de XPS mostram que os sólidos resultantes da impregnação de compostos de tungstênio em sílica Q15 (**Q15w-180** e **Q15w-245**) sugerem a presença de significativa quantidade de espécies de tungstênio(V) além das espécies de tungstênio(V) esperadas quando os sólidos são submetidos ao tratamento térmico adotado nesse trabalho. Esses sólidos apresentaram os melhores resultados catalíticos (figura 58) se comparados aos sólidos WO_3 ou **VW-376**, em que as análises de XPS e DRX não apontaram para a presença de quantidades significativas de espécies W^{5+} .

Esta característica de presença de espécies de tungstênio reduzidas nos melhores sólidos catalíticos pode ser também relacionada a quantidade de sítios ácidos de Lewis em relação aos sítios ácidos de Brönsted (item 1.2.3J). As análises de DRIFT mostraram que houve um aumento significativo da acidez dos sólidos de sílica Q15 após impregnação de compostos de tungstênio, ou seja, estes sólidos passam a ter muito mais sítios ácidos de Lewis e por consequência puderam melhor atuar como catalisadores na reação de esterificação.

Aziz e colaboradores sintetizaram um sólido catalítico baseado na impregnação de compostos de tungstênio em um suporte de sílica mesoporosa e avaliaram a sua atividade catalítica em reações de transesterificação do óleo de algodão megalocarpus para produção de biodiesel. Dentre os vários sólidos sintetizados, os autores perceberam que os sólidos que apresentaram os melhores valores de conversão, foram os que exibiram a maior quantidade de sítios ácidos de Lewis e que tinham a presença de poros intra e interpartículas no catalisador, o que facilitou e melhorou o transporte de reagentes e produtos durante a reação [106].

Os resultados promissores apresentados na Figura 58 levaram a uma investigação da estabilidade e capacidade de reutilização dos sólidos **Q15W-180**, **Q15W-183** e **Q15W-245** (Figura 59).

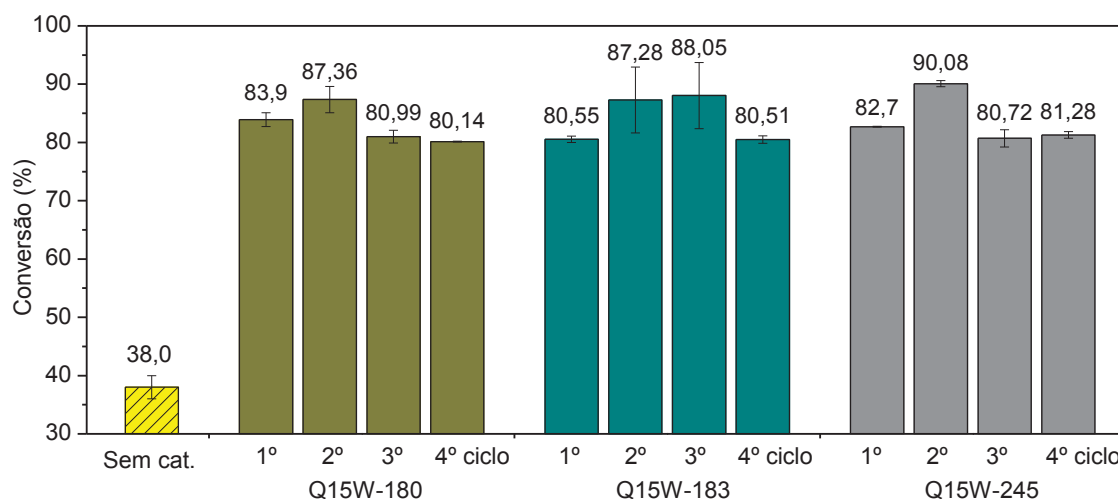


Figura 59: Resultado catalíticos de reuso dos sólidos Q15W-180, Q15W-183 e Q15W-245. Condições de reação: Reator autoclave (Parr®) 50 mL a 120 °C; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação sob agitação mecânica vigorosa.

Observa-se que todos os sólidos mantiveram praticamente a mesma atividade catalítica mesmo após o quarto ciclo catalítico. Entre cada uso os sólidos foram lavados com etanol, secos em estufa a 105 °C e calcinados a 600 °C por 8 h. Sem o

processo de calcinação foi observado que o sólido não apresenta atividade catalítica semelhante à observada no uso anterior, o que indica que possivelmente o sólido por ser mesoporoso possa ficar saturado de matéria orgânica (solventes e reagentes) o que pode levar a parcial inativação dos sítios ácidos no interior dos poros ou ainda pela interação entre os sítios ácidos e as moléculas de água formadas na reação.

Os resultados da Figura 59 também demonstraram que as espécies de tungstênio supostamente ativas na catalise não sofreram lixiviação significativa do suporte de sílica mesoporosa que pudesse ser responsável pela perda da eficiência do catalisador.

1.2.4B Reações catalíticas realizadas em condições solvotérmicas

Como mencionado anteriormente, adotou-se como condição experimental padrão para as reações catalíticas as mesmas condições já investigadas e utilizadas pelo grupo para as reações de esterificação [7,38,108]. Também como referência decidiu-se realizar as reações também empregando o reator solvotérmico, uma vez que este possui o mesmo volume do reator autoclave (Parr®) para fins de comparação, porém com sistema de aquecimento semelhante aos utilizados pelo grupo nas reações em pequena escala.

Foi utilizado um sistema fechado para operação sob pressão de vapor do metanol, constituído de um vaso de aço inox hermeticamente fechado e aquecido em banho de óleo utilizando como fonte de aquecimento e agitação uma chapa elétrica com agitação magnética. A pressão do meio de reação é referente à pressão de vapor do álcool, denominado sistema solvotérmico (Figuras 18 e 19 Item 1.1.4A e Figura 20, item 1.1.4B).

Foi utilizado a mesma reação de esterificação do ácido graxo palmítico e do álcool metanol e a conversão do ácido ao éster correspondente foi determinada também por titulação do ácido remanescente com solução aquosa de NaOH 0,05 mol L⁻¹ previamente padronizada e algumas gotas do indicador fenolftaleína, seguindo a norma AOCS Ca-5-40 [81] e os resultados de conversão do ácido palmítico ao éster metílico estão apresentados na Figura 60 utilizando os sólidos **Q15W-180** e **Q15W-245** como catalisadores.

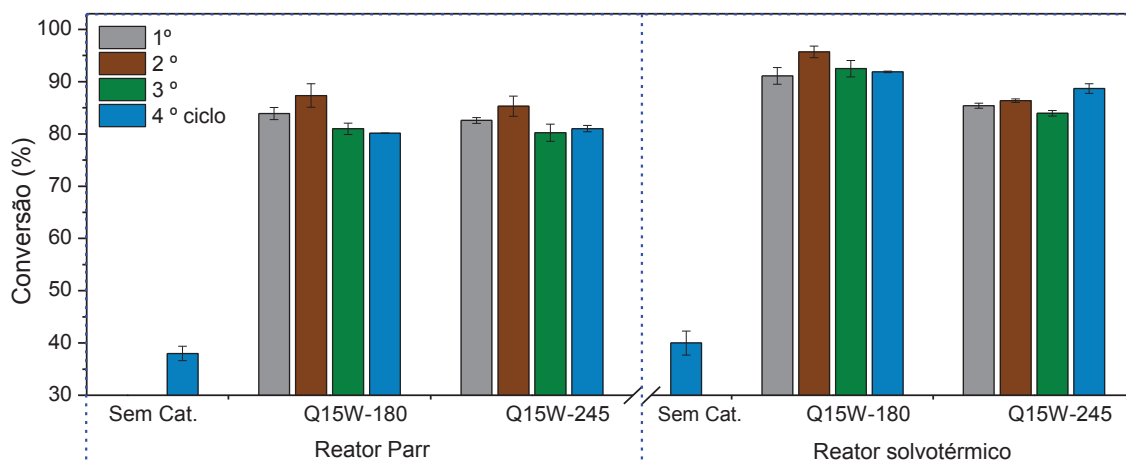


Figura 60: Resultados de conversão das reações de esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando os sólidos **Q15W-180** e **Q15W-245** como catalisadores no sistema solvotérmico por até 4 ciclos investigados, tendo a reativação dos catalisadores por calcinação a **600 °C por 8 horas**. Condições de reação: Reator solvotérmico de 50 mL a 120 °C em banho de óleo; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h de reação sob agitação magnética.

A porcentagem de conversão utilizando esse sistema de reação solvotérmico foi relativamente superior à obtida utilizando o reator autoclave (Parr®), onde os dois sólidos atingiram valores de conversão médios próximos de 91% para ambos os sólidos. Possivelmente essas diferenças de conversão observadas entre os dois sistemas de reação se devam as diferenças do sistema de aquecimento entre os dois reatores sendo o solvotérmico aparentemente mais eficiente. Entretanto os sólidos **Q15W-180** e **Q15W-245** mostraram semelhantes desempenhos catalítico após recuperação e reuso.

Embora os resultados catalíticos dos sólidos **Q15W-180** e **Q15W-245** tenham sido diferentes, dependendo do sistema de reação (Figura 60), a reação controle (sem adição de catalisador) mostrou resultados praticamente semelhantes em ambos os sistemas, com uma conversão térmica média de $38\% \pm 2\%$.

Assim como no reator autoclave (Parr®), a capacidade de reuso dos sólidos **Q15W-180** e **Q15W-245** no reator solvotérmico foi constante, demonstrando que esses sólidos não perderam atividade catalítica a cada ciclo. No entanto não foi possível analisar a estabilidade física das partículas, uma vez que no sistema solvotérmico a agitação se dá pela rotação de uma barra magnética ao fundo do reator autoclave (Parr®) e esta fica em constante choque e atrito com os sólidos durante a agitação, causando desgaste físico e quebra das partículas.

Morales, e colaboradores [109] sintetizaram uma série de catalisadores sólidos baseados em ácido WO_x suportados em sílica MCM-41 dopados com zircônio tendo como precursor de tungstênio o metatungstato de amônia (AMT) e investigaram suas atividades catalíticas frente a reações de esterificação com ácido 1/3 e obtiveram os melhores resultados com os sólidos calcinados a 700 °C e com 15% de tungstênio em massa de catalisador. Os catalisadores também foram submetidos até o quarto ciclo sem apresentar lixiviação.

Park e colaboradores [110] prepararam catalisadores sólidos por meio da impregnação de zircônia obtida por Zr(OH)₄ com metatungstato de amônia (MTA) sob diferentes concentrações de tungstênio e calcinaram a 800 °C e investigaram a atividade catalítica em reações de esterificação do ácido olêico atingindo conversões de 93% do ácido em éster.

Santos e colaboradores [9] prepararam catalisadores baseados em WO_x/ZrO₂ utilizando como precursor de tungstênio o paratungstato de amônia (APT) em diferentes proporções e calcinaram a 500 e 800 °C. A atividade catalítica dos sólidos foi determinada via reações de esterificação do ácido palmítico e obtiveram os melhores resultados de conversão do ácido em éster próximo a 100% com os sólidos contendo 15% de tungstênio em massa de catalisador e calcinado a 800 °C. segundo os autores os sólidos com maiores concentrações de tungstênio não foram os que apresentaram os melhores resultados possivelmente devido a polimerização de espécies cristalinas de tungstênio, que são inativas, sobre o suporte de zircônia.

Quando os resultados obtidos nesse trabalho são comparados com a literatura, pode-se entender que eles são promissores visto que são sólidos baratos, preparados com precursores de tungstênio baratos (se o sólido **Q15W-183** e **Q15W-245** são considerados visto que foram obtidos a partir de ácidos tungstínicos), e apresentam excelentes valores de conversão e reutilização, independente do sistema de reação, apenas contendo densidade de átomos por área de valores inferiores a 2,0 (Tabela 4, item 1.2.3A).

1.2.4C Investigação do tempo de calcinação necessário para reativação do catalisador

Frente à necessidade da reativação do catalisador para a sua posterior reutilização, fez-se uma investigação preliminar, tanto nos sólidos catalíticos utilizados no sistema solvotérmico quanto no reator autoclave (Parr®), com o intuito de se avaliar se a diminuição do tempo de calcinação de 8 para 1 h (visando baratear o processo de

recuperação) também resultaria em uma eficiente recuperação do sólido catalítico nas reações de reuso.

A título de investigação esses ensaios foram feitos somente dos sólidos **Q15W-180**, **Q15W-183** e **Q15W-245**, visto que esses além de representam as principais rotas de síntese para impregnação dos compostos de tungstênio, sendo o **Q15W-180** proveniente da síntese utilizando o APT e o **Q15W-183** e **Q15W-245** são provenientes da síntese utilizando o ácido tungstístico (**W-148**) e assim também investigando a reprodutibilidade das reações frente a não somente uma síntese.

As Figuras 61 e 62 mostram que os sólidos **Q15W-180**, **Q15W-183** e **Q15W-245**, quando reativados por calcinação a 600 °C por 1 h apresentaram resultados catalíticos muito semelhantes aos obtidos quando os sólidos foram reativados a 600 °C por 8 h.

Estes resultados foram semelhantes, tanto para as reações realizadas no sistema solvotérmico quanto em reator autoclave (Parr®) para o sólido **Q15W-180** e **Q15W-245**. Desta forma pode se concluir que para a reativação do catalisador o tempo de 1 h já parece ser suficiente e esse menor tempo representa um menor consumo de energia para a reativação e reuso dos sólidos catalíticos aqui preparados.

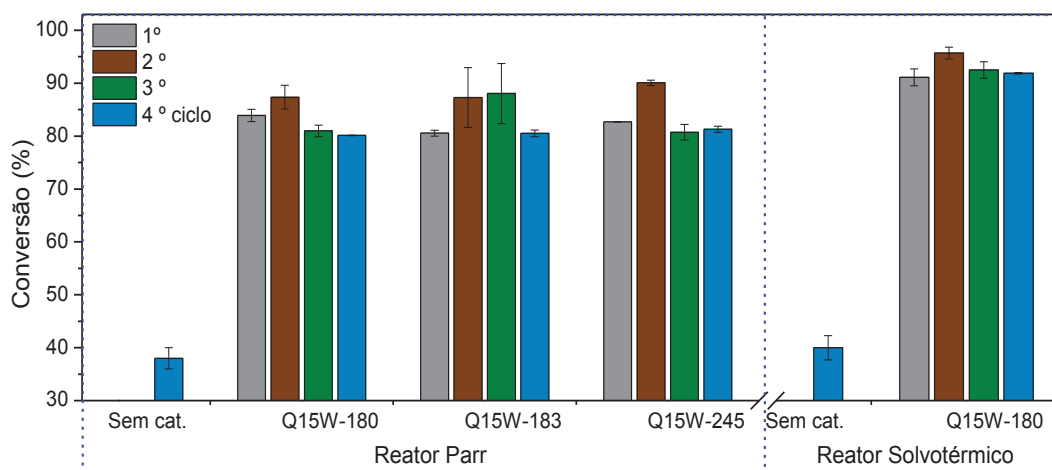


Figura 61: Desempenho catalítico dos sólidos **Q15W-180** e **Q15W-183** e **Q15W-245** após 4 ciclos de uso frente a esterificação do ácido palmítico com metanol em Reator autoclave (Parr®) e solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h sendo os catalisadores reativados por calcinação a 600 °C por 08 horas.

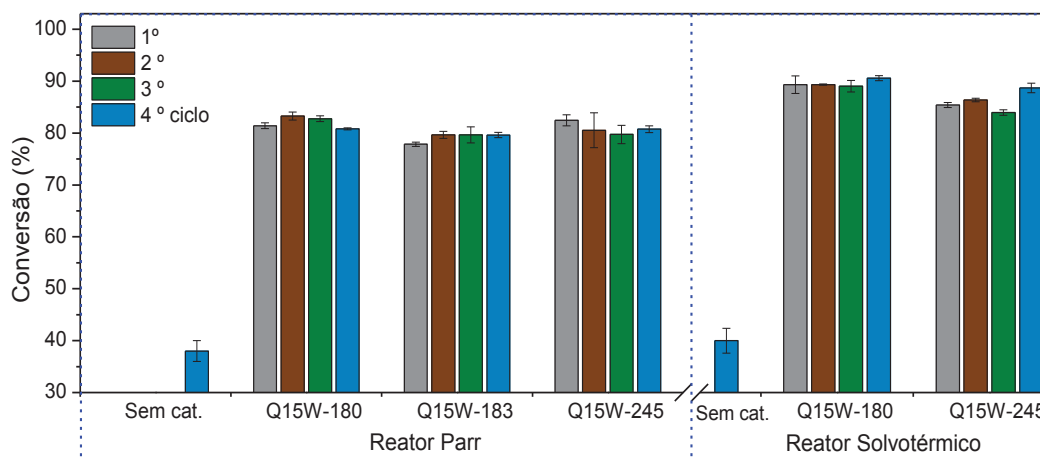


Figura 62: Desempenho catalítico dos sólidos **Q15W-180** e **Q15W-183** e **Q15W-245** após 4 ciclos de uso frente a esterificação do ácido palmítico com metanol em reator autoclave (Parr®) e solvotérmico a 120 °C; razão molar ácido/álcool 1:12; 10% de catalisador (m/m) com relação a massa de ácido em 6 h sendo os catalisadores reativados por calcinação a 600 °C por 01 h.

Scroccaro *et al.* [102] investigaram a impregnação do ácido 12-tungstofosfórico em sílica mesopora por diferentes solventes e calcinação a 200 °C por 3 h e com este sólido obtiveram uma conversão de 94% em ésteres na reação de esterificação do ácido esteárico em metanol numa na razão molar de 1:8 a 100 °C por 2 h em reator autoclave (Parr®) de 250 mL. Após as reações os catalisadores foram lavados a quente com clorofórmio, filtrados e recalcinados para reutilização. Observaram que em 10 ciclos de uso/reuso o composto teve uma desativação que correspondeu a uma diminuição de 16% na conversão de ácidos em ésteres.

Dos Santos *et al.* [7] investigaram o tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) impregnado na sílica por processo sol-gel como um sólido catalítico para reações de transesterificação do óleo de soja e obtiveram rendimentos acima de 95%, porém observaram que houve lixiviação de espécies de tungstênio da matriz do sólido nas reutilizações a consequente redução nos rendimentos de reação.

Aziz *et al.* [106] investigaram a ativação de sílica mesoporosa com WO_3 como catalisador em fase heterogênea para reações de transesterificação do óleo de *Croton megalocarpus*. O melhor sólido obtido por esses autores foi aquele que resultou da impregnação aquosa de paratungstato de amônio como precursor de tungstênio na proporção de 2% de WO_3 em relação à massa de sílica. Os resultados chegaram a 96% de conversão utilizando 4,5% de catalisador em relação à massa do óleo, numa razão molar metanol/óleo de 9:1 a 70 °C por 45 min. Neste trabalho os autores

destacaram o maior desempenho catalítico que os sólidos com maior volume de poros tiveram sobre os demais devido ao alto conteúdo de sítos ácidos.

Quando se compara os resultados até agora observados com esses relatos da literatura, pode-se concluir que os sólidos de sílica mesoporosa comercial mesoporosa Q15 impregnada com compostos de tungstênio apresentam atividade catalítica comparável a diferentes materiais já estudados quando empregadas condições catalíticas semelhantes para reações de esterificação de ácidos graxos. Porém, os materiais aqui analisados, além de apresentarem uma atividade catalítica promissora e capacidade de reuso e estabilidade física, se apresentam como grande diferencial pois representam uma grande flexibilidade de uso ao poderem ser usados futuramente em diversos equipamentos, principalmente em sistemas de fluxo contínuo como nas colunas reativas; devido a possibilidade de ser condicionado dentro do equipamento de forma empacotada, possibilitando ao processo dispensar operações unitárias hoje necessárias para separação dos catalisadores do meio de reação, como centrifugação e filtração e assim diminuindo os custos dos processos envolvidos.

1.2.4D Avaliação cinética

Foi realizado um estudo cinético para a reação de esterificação do ácido palmítico em metanol (razão molar 12:01) em reator autoclave (Parr®) utilizando 10% de catalisador (frente a massa do ácido graxo) a uma temperatura controlada de 120 °C sob vigorosa agitação, exatamente nas mesmas condições de reação do item 1.2.4.

O catalisador utilizado foi o **Q15W-245**, uma vez que este sólido foi proveniente da síntese utilizando como precursor de tungstênio o ácido tungstíco (**W-122**) o qual é comercialmente mais barato quando comparado ao paratungstato de amônio (APT) e este catalisador apresentou uma excelente atividade catalítica nas reações de esterificação tanto no primeiro uso quanto nos diversos reusos realizados sequencialmente.

O tempo de cada ponto cinético foi determinado pelo início (momento em que a temperatura do reator atinge 120 °C) e final da reação (momento em que resfria rapidamente o reator), ou seja, fez-se uma reação específica para cada ponto cinético. Para cada ponto avaliado foram feitas reações em duplicata.

A Figura 63 apresenta o gráfico do perfil da conversão do ácido palmítico em palmitato de metila em relação ao tempo para as reações realizadas com o catalisador **Q15W-245** (linha preta) e com o sólido de sílica mesoporosa Q15 pura (linha vermelha).

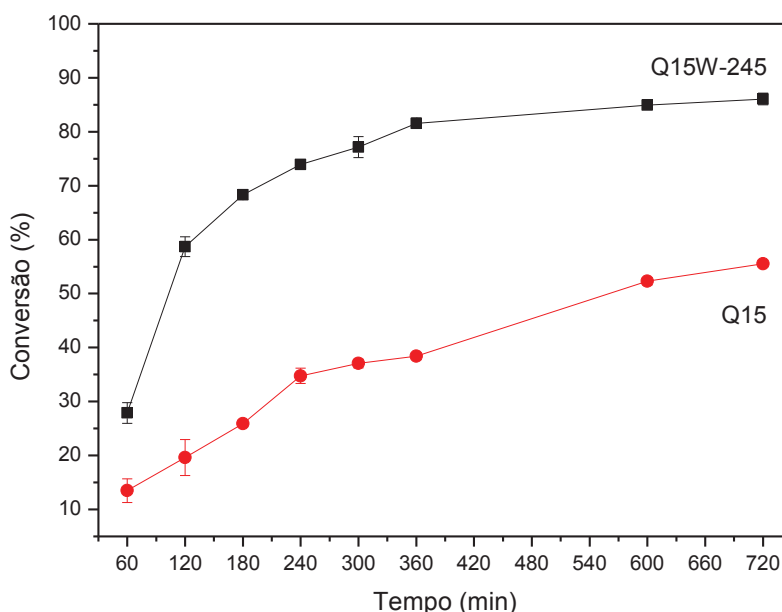


Figura 63: Resultados da cinética de reação de esterificação do ácido palmítico na conversão em palmitato de metila utilizando como catalisador o sólido **Q15W-245**. Condições de reação: razão molar metanol/ácido palmítico 12:01, 10% de catalisador em relação a massa do ácido, 120 °C em reator autoclave (Parr®). A linha e os pontos em preto representam os resultados de conversão do ácido palmítico em ésteres nas reações contendo o catalisador **Q15W-245** e a linha e os pontos em vermelho são correspondentes aos resultados de conversão do ácido palmíticos ésteres nas reações tendo como catalisador somente a sílica mesoporosa Q15 pura (reação controle).

A avaliação dos resultados catalíticos no tratamento cinético evidência que nas condições experimentais, a reação utilizando o catalisar **Q15W-245** apresentou um significativo ganho catalítico quando comparado a curva cinética das reações realizadas com o sólido Q15 puro (reação controle). Logo após 6 h de experimento a reação utilizando o sólido **Q15W-245** entra em equilíbrio em aproximadamente 85% de conversão, sendo que em 2 h a reação já tinha atingido em torno de 60% de conversão, sendo neste período o maior ganho catalítico frente a reação controle. Seguiu-se com a reação em até 24 h e percebe-se que mesmo neste tempo extremamente extrapolado, não houve ganho católico significativo após a 6ª hora de reação, possivelmente devido a alguma condição estabelecida no sistema que impediu com que a reação avançasse no teor de conversão, como por exemplo, envenenamento ou inativação dos sítios catalíticos do sólido catalisador por água gerada no processo. Para o sólido Q15, mesmo o tempo de 24 h não foi suficiente para atingir um valor de conversão atingido em 2h com o sólido **Q15W-245**

1.2.4E Comparação dos valores de conversão do ácido graxo em éster por titulação e por cromatografia a gás

As análises de titulação ácido base foi utilizada como uma técnica rápida e prática para se obter um valor imediato dos teores de ésteres presentes na amostra logo após a realização das reações, uma vez que esta técnica determina a quantidade remanescente de ácidos graxos na reação e assim, de forma indireta, relaciona a quantidade de matéria de ácido que foi convertida a éster.

A técnica para determinar a quantidade de ésteres formada na reação de forma direta é realizada por análise cromatográfica do produto da reação. Apesar de ser uma técnica moderna e muito confiável, a cromatografia gasosa é uma técnica dispendiosa e nem sempre esteve disponível para utilização durante esse trabalho de tese, além disso, os custos de materiais e manutenção são bastante altos.

Neste contexto, todas as reações realizadas na pesquisa deste trabalho foram analisadas primeiramente por titulação e posteriormente somente as reações que apresentaram os resultados mais relevantes foram analisadas também por cromatografia gasosa a fim de se validar os valores obtidos por titulação.

Além da confirmação dos resultados catalíticos nas reações desta pesquisa, estes resultados também serviram para confirmar a eficiência e confiabilidade das técnicas analíticas convencionais e que quando bem executadas geram resultados confiáveis.

A tabela 11 apresenta os resultados obtidos nas análises de algumas reações de esterificação do ácido palmítico por titulação (procedimento descrito no item 1.1.5A) e também por cromatografia gasosa (procedimento descrito no item 1.1.5B).

Quando se compara os valores de conversão obtidos por titulação com os valores obtidos pela técnica de cromatografia gasosa, percebe-se que os valores são muito próximos, ficando dentro de uma margem de diferença aproximadamente menor que 5%. Pode-se também avaliar que os valores de conversão obtidos pela cromatografia geralmente apresentam-se maiores quando comparados com os valores por titulação, mesmo assim optou-se por apresentar os gráficos e os resultados catalíticos pelos valores mais baixos vindos da titulação e assim conduzir a pesquisa por avaliações mais conservadoras.

Tabela 11: Valores de conversão das reações de esterificação (%) pelas técnicas de titulação ácido base e por cromatografia gasosa.

Catalisador	Reator	Conversão (%)	
		Titulação	Cromatografia
Sem catalisador	Autoclave	37,75 ± 0,35	36,32 ± 2,11
Q15		39,41 ± 2,19	38,53 ± 1,74
Esferas vidro		41,00 ± 0,30	37,41 ± 2,05
WO ₃ ^a		35,73 ± 1,60	36,15 ± 1,62
Q15W-183		80,55 ± 0,55	- -
Q15W-180		83,90 ± 1,18	86,70 ± 1,50
Q15W-245		82,71 ± 5,56	79,60 ± 0,27
Sem catalisador	solvotérmico	38,22 ± 2,18	
Q15		38,42 ± 1,95	34,38 ± 2,78
Q15W-180		91,13 ± 1,60	94,38 ± 2,78
Q15W-245		85,41 ± 0,50	91,38 ± 1,38

^a: Sólido WO₃ obtido pela calcinação de **W-122**. (-) = amostra não analisada. Todas as análises de titulação foram realizadas no mínimo em triplicata e o erro inerente a elas encontra-se baixo e dentro de uma margem de segurança aceitável para uma técnica analítica.

1.2.5 Análise de alguns sólidos catalíticos após reuso

Após primeiro ou segundo uso catalítico, alguns sólidos catalíticos foram analisados pelas ferramentas de análise empregadas nas suas caracterizações. Essas análises foram feitas com o objetivo de se observar a integridade ou não dos sólidos catalíticos após uso.

1.2.5A Difractometria de raios X (DRX)

É possível observar pela Figura 64 que os picos característicos observados no sólido **Q15W-183** (linha preta) permanecem presentes no sólido utilizado na catálise mesmo após sua utilização como catalisador por dois ciclos consecutivos (linha azul), demonstrando que o sólido manteve-se estruturalmente estável mesmo após ter sido exposto ao meio de reação, lavado com etanol e reativado via calcinação a 600° por 8 h. os picos de difração presentes no sólido antes e depois do uso catalítico são semelhantes aos observados no Card referente ao sólido WO₃ como anteriormente já discutido (linha vermelha).

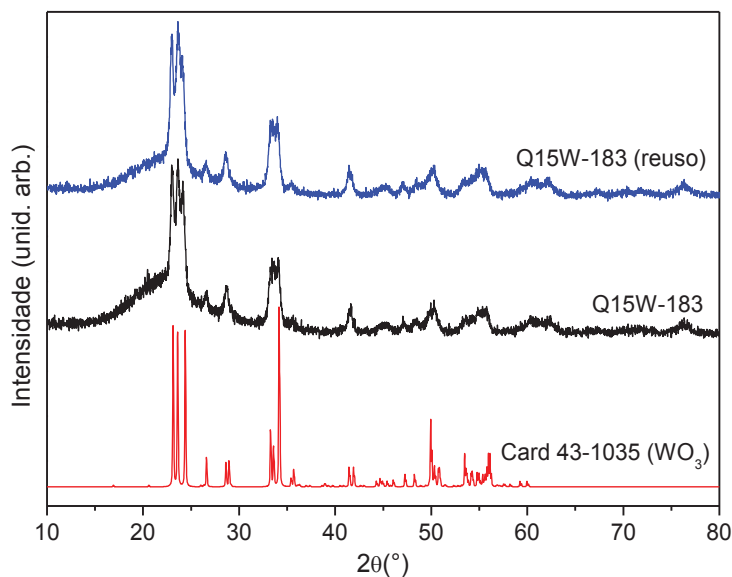


Figura 64: Difratoograma de raios X de pó para o sólido **Q15W-183** antes e após uso em reação de esterificação. A linha azul refere-se a análise do catalisador após quatro usos. Para comparação, também é apresentado o Card referente ao padrão de difração do sólido WO_3 .

1.2.5B Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 65 mostra as análises de MEV dos sólidos **Q15W-180** e **Q15W-183** utilizados nas reações catalíticas. Nas imagens (b) e (d) da Figura 65 é possível perceber que a composição e distribuição química do sólido permanece heterogênea inclusive entre as partículas, porém mantendo uma maior concentração de compostos de tungstênio nas bordas do sólido. Também é possível observar que a composição dos sólidos permanece mesmo após um primeiro uso (Figura 65c e d) na reação catalítica onde ficou exposto ao contato com diferentes solventes em um sistema de pressão, agitação e atrito e mesmo após processos de lavagem e calcinação para remoção de umidade e matérias orgânicas, sugerindo que os compostos de tungstênio estão realmente ligados a estrutura do suporte que é composto por sílica mesoporosa.

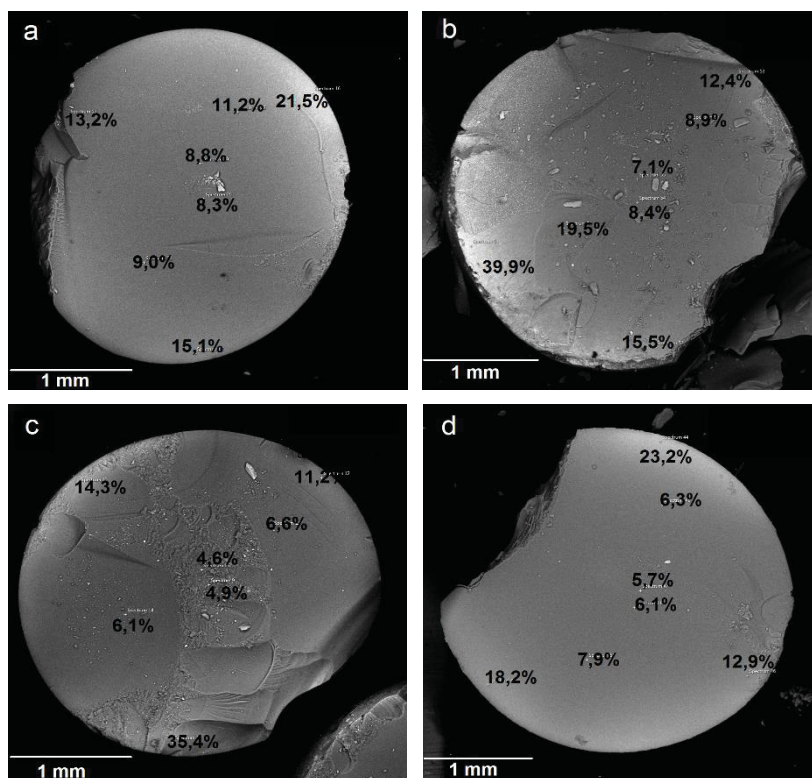


Figura 65: Imagens de MEV com análise de EDS dos sólidos: (a) **Q15W-180**, (b) **Q15W-183** antes da utilização na reação catalítica e após utilização (c) e (d). As análises (b) e (d) foram feitas com os sólidos recuperados após o primeiro uso, lavados com etanol e calcinados a 600 °C por 8 h.

1.2.5C Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Pode-se observar que tanto o sólido **Q15W-145** quanto o **Q15W-183** após utilizados como catalisador em meio de reação, mantém as mesmas bandas típicas de modos vibracionais encontrados nos sólidos virgem, como a banda na região de 1090 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico (Si-O-Si); a banda em 800 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico (Si-O-Si) e a banda na região de 470 cm^{-1} é característica de deformação angular (Si-O-Si), bem como as bandas característica das vibrações dos grupos O-H na região de 3500 cm^{-1} , e 1640 cm^{-1} , oriundas da presença de moléculas de água adsorvidas/absorvidas na superfície da sílica, ou devido a presença de grupos (Si-OH) terminais (Figura 66) [98].

Também, observa-se que os sólidos não apresentam a banda na região de 960 cm^{-1} demonstrando a permanência de espécies de tungstênio na superfície da sílica, uma vez que a ausência dessa banda significa a redução de grupos -OH no suporte

de sílica resultante do processo de impregnação das espécies de tungstênio como já foi comentado [59,64,98].

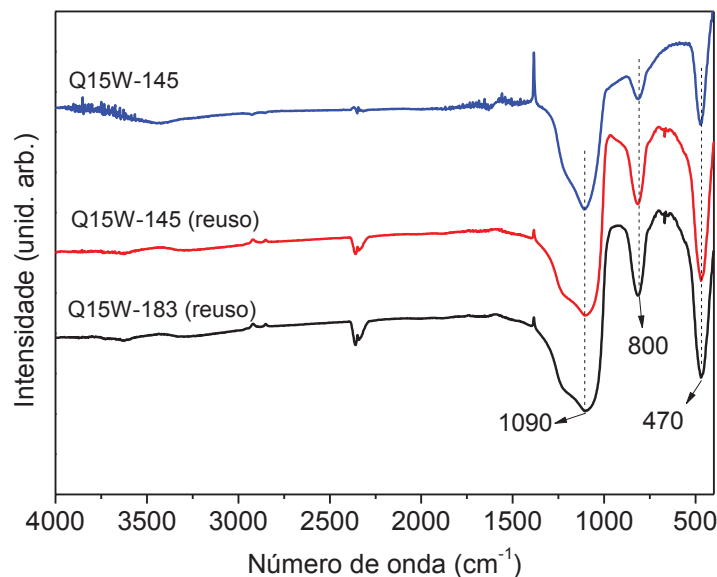


Figura 66: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido **Q15W-183** e **Q15W-145** recalcinado a 600 °C por 8 h após reuso e do sólido **Q15W-245** sem utilização em catálise.

1.2.5D Espectroscopia eletrônica na região UVVIS

A espectroscopia eletrônica na região UVVIS (Figura 67) do sólido **Q15W-183** após reuso, evidencia a permanência do mesmo padrão espectral observado ante do seu uso catalítico sugerindo a manutenção das características dos compostos imobilizados de tungstênio no suporte de sílica por meio de sua estrutura. É possível observar a permanência de uma banda alargada na região de 370 nm provenientes das ligações do tipo W-O-W alternadas.

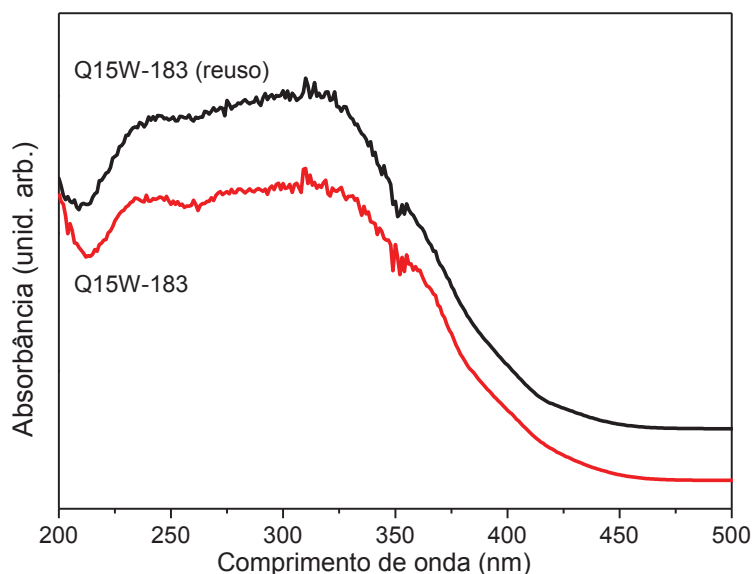


Figura 67: Espectros eletrônicos na região UVVIS de sólido realizado no catalisador **Q15W-183** antes (linha vermelhas) e após reuso (linha preta) em reações de esterificação.

As análises de UVVIS demonstram de forma direta que os sólidos, mesmo após diversos reusos permanecem com suas propriedades aparentemente inalteradas, uma vez que um dos principais indícios de lixiviação dos compostos de tungstênio do sólido suporte, seria pela diminuição ou perda das bandas na região de 370 nm, características dos compostos de tungstênio ali presentes após a ativação do catalisador.

Sendo assim, por meio das análises espectrais de alguns sólidos após uso e reuso catalítico, pode-se concluir que os sólidos analisados apresentaram atividade catalítica em diversos ciclos bem como robustez, o que possibilitou seu reuso.

1.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram preparadas e caracterizados sólidos baseados em sílica mesoporosa comercial (Q15) impregnados com diferentes compostos de tungstênio o que resultaram em sólidos contendo óxidos de tungstênio após o processo de calcinação.

Os compostos foram utilizados como catalisadores em reações de esterificação de ácidos graxos orgânicos, mais especificamente o ácido palmítico. Tais reações de esterificação foram realizadas tanto em reator autoclave Parr® quanto em reator solvotérmico. O resultado em teor de conversão dos ácidos em seus respectivos

ésteres foi determinado de forma indireta por titulometria de uma solução aquosa de hidróxido de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando como indicador fenolftaleína. Posteriormente, algumas reações catalíticas foram também analisadas por cromatografia a gás na determinação direta do teor de ésteres por padronização interna.

Primeiramente foram realizadas tentativas de impregnação de compostos de tungstênio via impregnação aquosa de uma solução de paratungstato de amônio (APT) $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ no sólido de sílica mesoporosa comercial (Q15). O APT é amplamente utilizado pela comunidade científica, porém é um produto extremamente caro, sendo necessário encontrar uma nova síntese utilizando um precursor mais barato e acessível. De qualquer maneira, efetuou-se uma síntese utilizando o APT seguindo metodologia disponível na literatura [54] a fim de utilizar o sólido como parâmetro de comparação. O catalisador obtido desta síntese foi denominado **Q15W-180**.

Os resultados catalíticos nas reações de esterificação do ácido palmítico utilizando o **Q15W-180** como catalisador em fase heterogênea no sistema com reator autoclave (Parr®) e solvotérmico foi de 82% e 91% de conversão, respectivamente. Nos testes de estabilidade e capacidade de reuso, este sólido manteve uma excelente conversão média, entre 80% a 87% em reator Parr® e de 90% a 95% no reator solvotérmico. As partículas esféricas deste catalisador apresentaram-se robustas, sem a perda visível de massa, degradação ou deformação da estrutura após as reações, porém para reutilização foi necessário a reativação do sólido por meio da calcinação a 600°C por uma hora após cada ciclo de uso. Possivelmente a perda da atividade catalítica em reações sequenciais sem a calcinação pode ser devido ao recobrimento dos poros do sólido por matéria orgânica ou inativação dos sítios ativos por água derivada como produto residual da reação de esterificação. Este sólido foi caracterizado por diferentes técnicas que demonstraram que os resultados catalíticos foram provenientes da efetiva impregnação de tungstênio no sólido de sílica mesoporosa, apesar da distribuição ser de forma heterogênea na partícula e em diferentes concentrações entre as partículas.

Mediante o princípio da necessidade da utilização de um precursor de tungstênio comercialmente mais barato e acessível, optou-se por utilizar o tungstato de sódio (Na_2WO_4) na síntese de um novo sólido catalítico baseado na impregnação de tungstênio na sílica mesoporosa Q15. O procedimento foi similar ao utilizado na síntese com o APT (**Q15W-180**), ou seja, via impregnação aquosa de uma solução de tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) no sólido suporte de sílica. O sólido resultante desta síntese foi denominado como **Q15W-123** e os resultados catalíticos empregando este sólido nas reações de esterificação do ácido palmítico, foram em média de 50,8%

na conversão do ácido em ésteres, resultado este considerado mediano em termos de ganho catalítico, uma vez que a conversão térmica proveniente da reação controle, sem adição de catalisador, foi de 38%. Porém, decidiu-se não empregar mais esforços na investigação utilizando o Na_2WO_4 como reagente precursor de tungstênio, uma vez que os sólidos resultantes desta síntese apresentaram uma baixa robustez quanto a resistência mecânica, ou seja, nas condições de reação sob agitação vigorosa, as partículas esféricas do sólido catalisador acabaram desintegrando-se totalmente até a condição de pó e assim inviabilizando qualquer estudo de reuso do catalisador na forma de um sólido catalítico esférico.

Mantendo um dos objetivos dessa tese, de se obter um sólido catalítico baseado na impregnação de tungstênio em esferas de sílica mesoporosas e baseado em uma síntese utilizando um precursor de tungstênio barato, foi proposto uma nova síntese utilizando os ácidos tunguísticos mono e di-hidratados como precursores (**W-122** e **W148** respectivamente) visto que, são produtos baratos quando comparados com o APT pois são preparados a partir do tungstato de sódio, um produto extremamente acessível. Foi utilizado a mesma metodologia da síntese do sólido **Q15W-180** (que utilizou o APT) e os sólidos foram denominados por **Q15W-145** e **Q15W-157** respectivamente. No entanto, estes sólidos não apresentaram um bom ganho catalítico, gerando valores de conversão do ácido ao éster palmítico em 54% e 39% respectivamente, resultados esses medianos que foram atribuídos a baixa quantidade de espécies de tungstênio nos sólidos catalíticos, uma vez que os ácidos tunguísticos são pouco solúveis em água, solvente usado no processo de impregnação na sílica neste procedimento.

Na tentativa de aumentar a quantidade de tungstênio impregnado no suporte de sílica mesoporosa, optou-se por solubilizar o ácido tunguístico di-hidratado em uma solução de amônia $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e posteriormente seguindo os mesmos procedimentos da síntese do sólido **Q15W-180**. O sólido sintetizado a partir do ácido tunguístico mono-hidratado (**W-122**) gerou o sólido denominado **Q15W183** e o sólido proveniente do ácido tunguístico di-hidratado (**W-148**) gerou os sólidos **Q15W-183** e **Q15W-245**. Estes sólidos mostraram-se catalisadores muito promissores uma vez que apresentaram resultados catalíticos acima de 80% de conversão dos ácidos palmíticos em ésteres, mostraram-se robustos quanto a resistência mecânica, não apresentando desgaste físico visível e mantiveram praticamente a mesma atividade catalítica mesmo após o 4º ciclo de reuso. Porém, da mesma forma que o sólido **Q15W-180**, estes também precisaram ser calcinados para reativar a atividade catalítica após cada reuso. Estes sólidos foram caracterizados por diferentes técnicas que demonstraram que os resultados catalíticos foram provenientes da efetiva impregnação de tungstênio

no sólido de sílica mesoporosa, apesar da distribuição também encontrar-se de forma heterogênea na partícula e em diferentes concentrações entre as partículas.

Fez-se também para os sólidos **Q15W-180**, **W15W-183** e **Q15W-245** uma investigação da atividade catalítica dos sólidos em reuso somente lavando o sólido com álcool e secando a 105 °C, o qual não foi suficiente, pois os sólidos não apresentaram nenhuma atividade catalítica no reuso. Posteriormente testou a reativação dos catalisadores calcinando os sólidos a 600 °C por 08 e 01 hora e o menor tempo mostrou-se suficiente para ativação dos catalisadores, possivelmente por remover as matérias orgânicas presentes que possam estar obstruindo os poros e impedindo o acesso dos substratos ao sítio ativo ou pelo envenenamento com água proveniente da reação como produto secundário.

A fim de investigar a influência da grande área superficial dos sólidos catalíticos proveniente da sílica mesoporosa, fez-se uma nova síntese seguindo os mesmos procedimentos utilizados no sólido **Q15W-180** entretanto, utilizando como sólido suporte esferas de vidro, um material totalmente amorfo, no lugar da sílica mesoporosa. O sólido obtido foi denominado como **VW-376** e não apresentou atividade catalítica nas reações de esterificação do ácido palmítico, mesmo tendo compostos de tungstênio em sua superfície, conforme demonstram algumas análises de caracterização.

Para mensurar o real ganho catalítico promovido pelos sólidos catalisadores, fez-se diversas reações controle nas quais determinou-se que apesar da reação de esterificação ser termo favorável, a reação ausente de qualquer catalisador gerou uma conversão de 37,75% de ácidos em ésteres. Utilizando somente a sílica mesoporosa Q15 a conversão foi de 39,4%, ou seja, o mesmo valor proveniente da conversão térmica, significando que a sílica não teve nenhuma atividade catalíticas na reação. Utilizando somente o óxido de tungstênio cristalino (WO_3) proveniente da calcinação do ácido tungstístico di-hidratado (**W-122**) a 600 °C por 8 h, ou seja, nas mesmas condições utilizadas para síntese dos sólidos catalisadores, o resultado de conversão foi de 39,4%, significando que o óxido de tungstênio também não levou a nenhum ganho catalítico expressivo. Esta interpretação foi corroborada ao realizar a reação utilizando somente as esferas de vidro puras, onde o resultado obtido foi de 41%, ou seja, conversão também proveniente da conversão térmica. Estes dados comparativos foram suficientes para concluir que os compostos de tungstênio ganham atividade catalítica quando estes encontram-se impregnados no suporte de sílica.

Dentre as análises de caracterização dos diferentes sólidos catalíticos sintetizados, foi possível considerar que os sólidos que apresentaram atividade catalítica (**Q15W-180**, **Q15W-183** e **Q15W-245**) apresentaram algumas características

em comum. Entre as principais, destaca-se que estes sólidos apresentaram um perfil de difração característico tanto para as espécies monoclinicas quanto ortorrômbicas, sugerindo que pode haver uma mistura de componentes de tungstênio com estas fases cristalinas, enquanto que os sólidos que não apresentaram atividade catalítica apresentaram perfil cristalino unicamente monoclinico. Outra característica que os sólidos com atividade catalítica apresentaram foi a semelhança na presença de espécies de tungstênio não estequiométricos (W^{5+}) na composição dos sólidos, justificando a presença de espécies de tungstênio em diferentes estados de oxidação (W^{5+} e W^{6+}). Este fato pôde ser também justificado por meio da análise dos resultados mediante os Postulados de Tanabe, onde para cada ligação nos compostos de W^{+5} houve o aparecimento de uma carga residual +0,2 que evidenciou o aparecimento de sítios ácidos de Lewis, o que não acontece quando o óxido binário é composto por W^{6+} . Este fator foi corroborado pela determinação de sítios ácidos pela técnica DRIFT e utilizando a piridina como molécula sonda, os quais indicaram que os sólidos que apresentaram significativa atividade catalítica possuem uma quantidade de sítios ácidos de Lewis expressivamente maiores em relação aos sítios ácidos de Bronsted. No caso particular dos sólidos em esfera de vidro com e sem tungstênio, estas bandas características dos sítios ácidos não foram evidenciadas, o que corrobora a ausência de atividade catalítica.

Ao final deste capítulo, ficou evidente que sintetizar suportes de sílica com compostos de tungstênio utilizando ácido tungstístico como precursor demonstrou-se viável, pois produziu sólidos com excelente atividade catalítica em reações de esterificação do ácido palmítico e estes resultados foram equivalentes aos resultados obtidos com os sólidos provenientes da síntese utilizando o APT, que é um precursor de tungstênio muito mais caro.

CAPÍTULO 2: PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS CATALÍTICOS BASEADOS EM MAGNETITA

2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.1 Preparação das partículas magnéticas de magnetita (Mag)

A síntese do sólido magnético de magnetita (Fe_3O_4) foi realizado inicialmente em escala de bancada pelo método da co-precipitação dos cloretos férrico e ferroso em meio básico [5]. Em um erlenmeyer de 500 mL foi adicionado 20 mL de uma solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e 5 mL de uma solução de $\text{FeCl}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) dissolvido em ácido clorídrico ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$). A essa mistura foi adicionada 250 mL de uma solução de amônia aquosa ($0,7 \text{ mol L}^{-1}$) sob agitação mecânica constante por 30 minutos. O sólido resultante foi lavado com água desionizada até pH neutro, sendo em seguida lavado também com etanol. Após isso o sólido foi seco em estufa a 90°C . Foi obtido aproximadamente 3 g de sólido seco o qual foi armazenado em frasco plástico e em temperatura ambiente. O sólido foi caracterizado por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), de transmissão (TEM) e por difratometria de raios X (DRX).

2.1.2 Aumento de escala para preparação das partículas magnéticas de magnetita (Mag)

O sólido magnético foi obtido em uma quantidade muito maior que comumente utilizada, tendo uma proporção de aumento de aproximadamente 20 vezes. Para tal, foi feito um planejamento de aumento que, baseou-se no mesmo procedimento de co-precipitação dos cloretos férrico e ferroso, descritos no item 2.1.1 e o sólido foi denominado como **Mag**.

2.1.3 Testes catalíticos de esterificação

As reações de esterificação do ácido palmítico catalisadas pelo sólido **Mag** foram investigadas em condições solvotérmicas visando avaliar condições deste sólido como catalisador de fase heterogênea, uma vez que este possibilita apresentar como incremento tecnológico diante de sua facilidade de remoção do meio de reação com a simples aplicação de um campo magnético externo.

2.1.3A Testes catalíticos em reator de banho de óleo em condições solvotérmicas de pequena escala

Os testes catalíticos preliminares foram realizados utilizando a magnetita pura (**Mag**) como catalisador para a reação de esterificação do ácido graxo palmítico com metanol, sendo utilizado um sistema fechado para operação sob pressão do álcool (solvotérmico), o qual é constituído de um reator de teflon acoplado a um vaso de aço inoxidável hermeticamente fechado (Figura 68).

As condições preliminares utilizadas foram:

- a) proporção em quantidade de matéria metanol/ácido palmítico de 12:01;
- b) quantidade de catalisador magnetita de 10% em relação a massa de ácido graxo;
- c) temperatura de reação de 120 °C e
- d) tempo de reação de 6 horas.

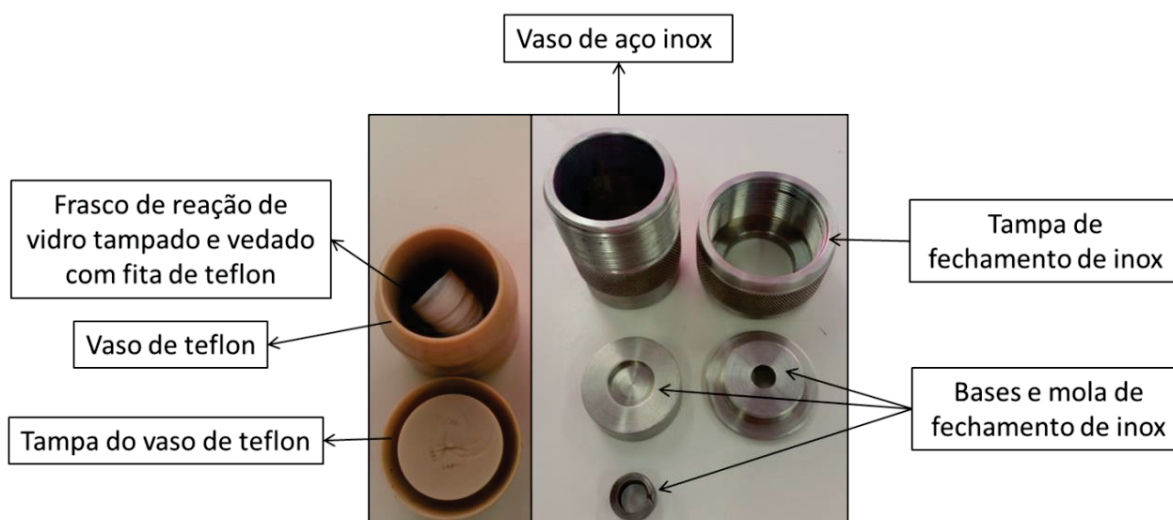


Figura 68: Sistema solvotérmico utilizado nos testes de avaliação da atividade catalítica nas reações de esterificação em pequena escala.

Em um frasco de reação de vidro de 2 mL (Figura 69) foram adicionados 0,5 g de ácido palmítico, 1,00 mL de metanol e 0,05 g de sólido **Mag**. Este frasco foi inserido dentro de um vaso de teflon (Figura 69) o qual foi acondicionado dentro de um outro vaso de aço inox o qual foi fechado e envolto em papel alumínio e depositado em banho-maria utilizando silicone previamente aquecido a 120 °C e mantida a reação por 6 horas sob agitação magnética, como mostra a Figura 70.

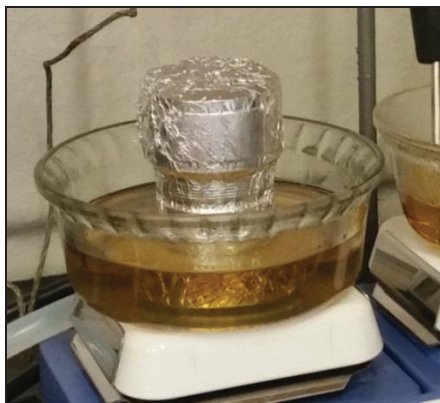


Figura 69: Sistema de aquecimento do reator solvotérmico utilizado nas reações de esterificação pequena escala.

Ao término do tempo de reação o produto foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 25 mL e o vaso de reação e o catalisador foram lavados com etanol para remover toda solução remanescente e os solventes de lavagem foram adicionados ao balão que posteriormente foi aferido. Desta solução coletou-se para titulação 2 mL os quais foram adicionados a um balão de 10 mL que foi completado com etanol e os produtos de reação foram determinados.

2.1.3B Testes Catalíticos em reator Parr® de 50 mL em condições solvotérmicas

Os experimentos catalíticos em maior escala foram realizados em reator autoclave de 50 mL da marca Parr®, com vaso de reação em aço inoxidável sem aparato de refluxo e com sistema de agitação mecânico e com aquecimento por sistema de resistência elétrica controlada por um CLP (Controlador Lógico Programável) (Figura 70).

O reator foi carregado com ácido palmítico, metanol e magnetita nas mesmas proporções trabalhadas no reator solvotérmico para avaliar diferentes condições de reação e o comportamento do catalisador, sendo estas condições (Tabela 12):

- a) proporção em quantidade de matéria entre o metanol e o ácido graxo;
- b) quantidade de catalisador em relação à massa de ácido graxo;
- c) temperatura de reação e
- d) tempo de reação.



Figura 70: Modelo de Reator Parr® de 50mL utilizado nessa parte da tese.

Tabela 12: Relação entre as condições e produtos utilizados nas reações catalíticas de esterificação de ácido palmítico por metanol catalisada pelo sólido **Mag**, utilizando reator Parr® de 50 mL.

Condição	Razão Molar (álcool/ácido)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Catalisador (%) ¹
A	12:01	120	6	Controle
B	12:01	120	6	1
C	12:01	120	6	10
D	12:01	120	2	Controle
E	12:01	120	2	1
F	12:01	120	2	10
G	12:01	120	2	20
H	12:01	120	2	30
I	12:01	120	2	50
J	12:01	80	2	Controle
K	12:01	80	2	10
L	12:01	140	4	Controle
M	12:01	140	4	5,5
N	12:01	160	1	Controle
O	12:01	160	1	1
P	12:01	160	1	10
Q	12:01	160	1	20
R	12:01	160	2	Controle
S	12:01	160	2	1
T	12:01	160	2	10
U	12:01	160	2	20
V	12:01	160	6	Controle
X	12:01	160	6	1
Z	12:01	160	6	10

¹A porcentagem de catalisador adicionada foi baseada na massa (g) de ácido utilizada na reação.

As massas correspondentes dos reagentes utilizadas em cada condição estão apresentadas na Tabela 13, sendo que por instrução de segurança do fabricante, não se trabalhou com volumes de reação acima de 75% da capacidade do reator autoclave (Parr®). Após carregados com os reagentes, os reatores foram aquecidos até a temperatura de reação e mantidos sob agitação mecânica a 650 rpm, nível máximo permitido pelo equipamento.

Tabela 13: Relação entre as massas dos produtos utilizados nas reações de esterificação em cada reator Parr®.

Reator (volume)	Condição ^a	Metanol (g)	Ácido palmítico (g)	Catalisador Mag (g)
Parr® (50 mL)	A, D, J, L, N, R e V	18	12	0
	B, D, E, O, S, X	18	12	0,12
	M	18	12	0,65
	C, F, K, P, T,Z	18	12	1,20
	G, Q, U	18	12	2,40
	H	18	12	3,60
	I	18	12	6,00

^aCondições baseadas no que está detalhado na Tabela 12.

Dado o tempo de reação, aguardou-se o sistema atingir 53 °C para abrir o reator. A suspensão foi transferida para um béquer de 100 mL e com auxílio de um ímã de neodímio colocado ao fundo do béquer, separou-se o catalisador **Mag** (Figura 71) e transferiu-se a solução sobrenadante para um balão volumétrico de 100 mL. Efetuou-se a lavagem do catalisador com etanol (2 x 40 mL) e o sobrenadante foi também transferido a um balão volumétrico de 100 mL que ao final foi aferido. Transferiu-se 2,0 mL dessa solução para um erlenmeyer onde adicionou-se 10 mL de etanol e os produtos de reação foram determinados.

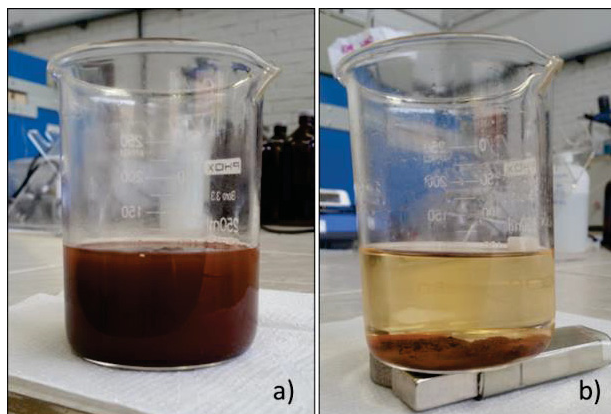


Figura 71: Imagem das soluções de reação depois de retirado do reator Parr®: (a) partículas dispersas em solução de etanol e (b) partículas atraídas por um campo magnético externo.

2.1.3C Planejamento Fatorial das reações catalíticas

Com o propósito de avaliar a influência dos fatores temperatura (T), tempo (t) e concentração de catalisador **Mag** (Cat), foi realizado um planejamento fatorial (2^3) tendo como resposta a influência do catalisador na conversão do ácido graxo em éster e no respectivo ganho catalítico. As variáveis foram avaliadas por meio das médias dos fatores e dois níveis (+ e -) e com triplicata no ponto central (m), conforme Tabela 14, totalizando 33 experimentos. Apesar de cada corrida do planejamento ter sido realizado em triplicata, optou-se por assumir a triplicata do ponto central (m) como desvio para todas as demais reações (Tabela 14).

O significado estatístico das variáveis e de suas interações foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), calculando-se todos os efeitos, em um nível de confiança de 95% com o auxílio do software *Statistica*® v.8.0.360.

Tabela 14: Condições utilizadas para o planejamento fatorial nas reações de esterificação em reator Parr® de 50 mL utilizando como catalisador **Mag**.

	Temperatura (°C)	Mag (%)	Tempo (h)
+	160 (+)	10 (+)	6 (+)
-	120 (-)	1 (-)	2 (-)
m	140 (0)	5,5 (0)	4 (0)

Assim como nas reações em condições solvotérmicas, para o planejamento fatorial em reator Parr® foi utilizado a razão molar álcool/ácido graxo de 12:01 sendo o álcool metanol e ácido graxo palmítico e também como acréscimo algumas reações

investigativas com condições extrapoladas para avaliar a real tendência do modelo estatístico observado.

Na Tabela 15 relacionam-se os ensaios que foram executados para as conversões obtidas.

Depois da realização dos experimentos e da obtenção dos dados experimentais, foi possível fazer a análise dos efeitos dos fatores estudados como o efeito de significância, erro padrão, valor de p , limite de confiança e coeficiente de regressão, bem como os gráficos de superfície de resposta que demonstram a interação entre os fatores.

O valor de “ t ” representa a razão entre o valor do efeito e o desvio padrão, e o valor de “ p ” é definido como a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extrema quanto aquela observada em uma amostra, assumindo verdadeira a hipótese nula.

Tabela 15: Relação entre as condições bem como a combinação destes fatores utilizados para o planejamento fatorial nas reações de esterificação em reator Parr® de 50 mL utilizando como catalisador **Mag**.

Reações	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	tempo (h)
1	120 (-)	1 (-)	2 (-)
2	120 (-)	1 (-)	6 (+)
3	120 (-)	10 (+)	6 (+)
4	120 (-)	10 (+)	2 (-)
5	160 (+)	10 (+)	6 (+)
6	160 (+)	10 (+)	2 (-)
7	160 (+)	1 (-)	2 (-)
8	160 (+)	1 (-)	6 (+)
M	140 (0)	5,5 (0)	4 (0)
M	140 (0)	5,5 (0)	4 (0)
M	140 (0)	5,5 (0)	4 (0)

M = condições médias para os pontos centrais.

2.1.4 DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

2.1.4A Índice de acidez

A porcentagem de conversão do ácido palmítico no respectivo éster palmitato de metila a partir das reações de esterificação sob pressão de vapor do metanol,

foram avaliados pelo método Ca-5a-40 proposto pela AOCS para o índice de acidez [87].

Neste procedimento, coletou-se todo material proveniente de cada reação e transferiu para um balão volumétrico de 100 mL, o qual foi aferido com etanol.

Para a titulação, coletou-se 2 mL da solução previamente preparada e dissolveu-se em 10 mL de etanol. A solução foi titulada com uma solução aquosa de NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ou $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ previamente padronizada com biftalato de potássio, utilizando como indicador algumas gotas de fenolftaleína [9].

O teor de conversão em ésteres foi calculado pela diferença entre a acidez inicial do sistema e a remanescente após a reação.

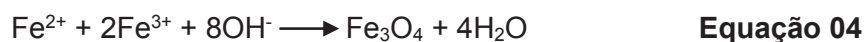
2.1.4B Cromatografia de camada delgada

Algumas das soluções de reação de esterificação do ácido palmítico foram também analisadas por cromatografia de camada delgada a fim de brevemente avaliar se as respostas catalíticas condiziam com os resultados obtidos pela titulação e também, como forma de avaliar se não estaria ocorrendo a formação de outros produtos ou subprodutos com polaridades diferentes dos ésteres e ácidos graxos.

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.2.1 preparação da magnetita (**Mag**) em maior escala de reação

Foi preparada uma nova quantidade de sólido de magnetita (**Mag**) seguindo as mesmas condições de síntese seguiram o método de co-precipitação de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sob condições alcalinas [5] o sólido magnético de magnetita foi preparado (Equação 04).



A reação de preparação do sólido magnético durou cerca de 30 minutos de reação e após seco em estufa a 90 °C por 24 horas, levou a um material na forma de aglomerados grandes de magnetita, os quais foram triturados em partículas menores em almofariz (Figura 72).

O sólido **Mag** preparado foi caracterizado por diferentes técnicas que confirmaram a sua obtenção. A tentativa de obtenção do sólido em maior escala (cerca de 20 x maior, de 2 g para 50 g, (item 2.1.1) foi realizada com sucesso e as análises mostraram resultados semelhantes aos obtidos com os sólidos preparados em menor escala. Essa etapa de escalonamento foi essencial para vislumbrar e viabilizar o estudo catalítico de reações de esterificação empregando partículas magnéticas em reatores de maior porte e em condições de escala superior a escala de bancada.

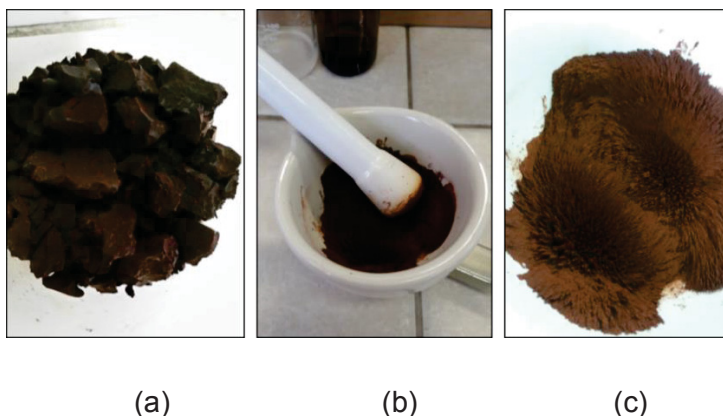


Figura 72: Imagens do sólido de magnetita obtido pelo método de co-precipitação em maior escala. (a) Aglomerados de **Mag**; (b) produto seco em estufa a 90 °C; (c) magnetita triturada em partículas menores.

Ao final da síntese do sólido em maior escala, observou-se primeiro indício de formação do composto magnético por meio da aproximação de um ímã de neodímio na parede externa do frasco onde ocorria a agitação da reação de síntese e pode-se perceber a atração do sólido magnético pelo ímã. Após seco e triturado, o sólido resultante apresentou também uma forte Atração pelo ímã, sendo esse um dos principais indícios da propriedade magnética [111].

Após seco e triturado, cada síntese levou em média a 48 g de produto magnético, o que sugere que o aumento de escala seguiu coerentemente as proporções obtidas nas reações em pequena escala e na reprodução da síntese em maior escala.

2.2.2 caracterização do sólido de magnetita (Mag) preparado em maior escala

2.2.2A Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

O espectro vibracional na região do infravermelho do sólido **Mag** realizado em maior escala (Figura 74) mostra uma banda alargada na região de 580 cm^{-1} atribuído ao modo de vibração de estiramento da ligação (Fe-O), além das bandas na região de 3500 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} que são características das vibrações dos grupos O-H, oriundas da presença de moléculas de água adsorvidas na superfície do sólido [8,83,112].



Figura 73: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido de magnetita preparada em maior escala.

A presença de tais bandas sugere que a preparação do sólido magnético esperado foi bem-sucedido.

2.2.2B Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 75 mostra o difratograma de raios X de pó do sólido de magnetita (**Mag**) feito em maior escala, o qual apresenta perfil típico para este óxido de ferro, com a presença de 6 picos na região entre 18-70 graus em valores de 2θ (Figura 74), os quais são consistentes com o padrão do óxido de Fe_3O_4 da magnetita (JCPDS, card No 1- 1111) [8,83,112] .

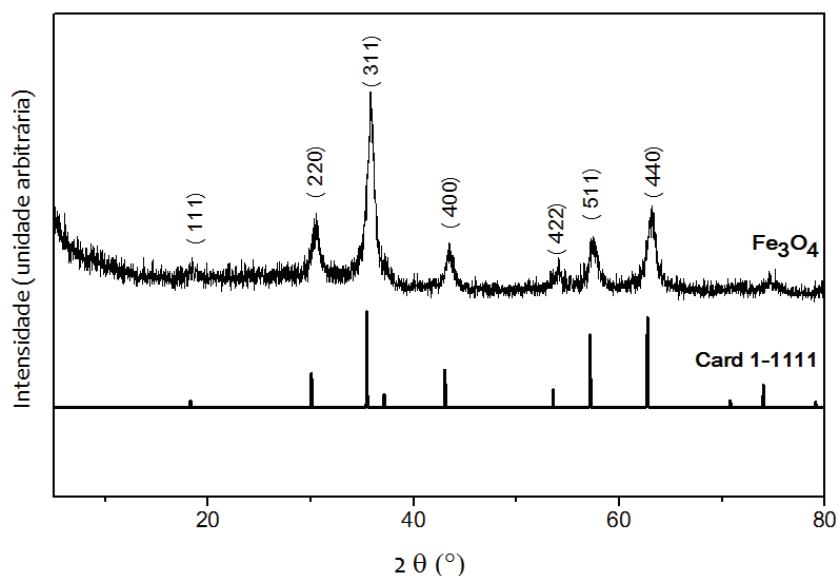


Figura 74: Difrátograma de raios X de pó para o sólido de magnetita preparado em maior escala.

2.2.2C Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 75 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da magnetita sólido **Mag**, onde não é observada qualquer morfologia predominante, apenas se observam aglomerados de partículas, sendo algumas esféricas e algumas no formato de placas.

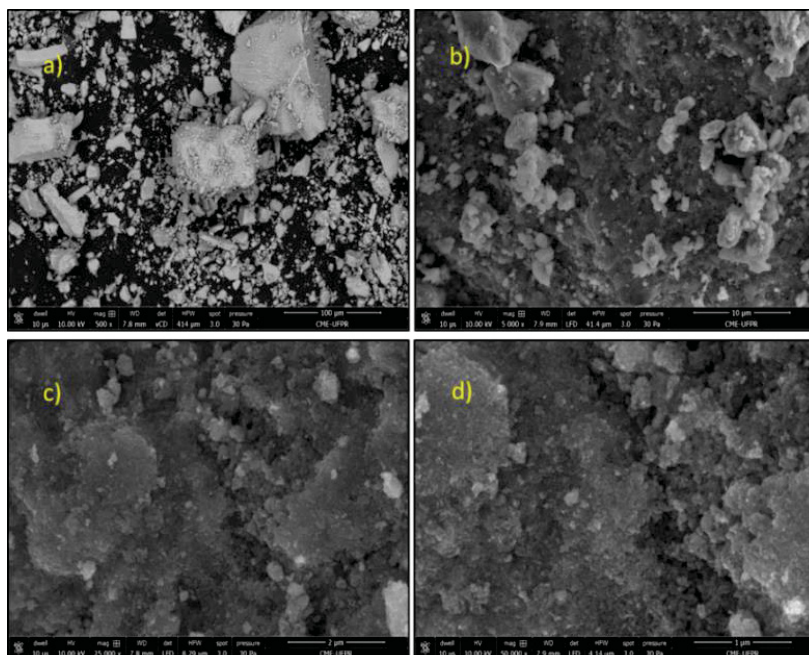


Figura 75: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sólido **Mag** obtido em diferentes magnificações: a) 500x; b) 5000x; c) 25000x d) 50000x.

2.2.2D Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro e escuro do sólido preparado de magnetita (**Mag**) é apresentada na Figura 76. Essa técnica utiliza o feixe de elétrons difratados, sendo assim possível observar a formação de partículas cristalinas responsáveis por tal difração [5].

As imagens na região de campo escuro evidenciam a presença de espécies cristalinas que podem ser atribuídas as espécies cristalinas de magnetita dispersas (Figura 76). Além disso, nas imagens de MET pode-se observar ainda que o sólido **Mag** possui partículas com morfologia esférica de tamanhos variados e muito inferiores a 50 nm. Também se observa partículas que não apresentam morfologia definida ou clara, apresentando aglomerados de partículas pseudoesféricas (Figura 76).

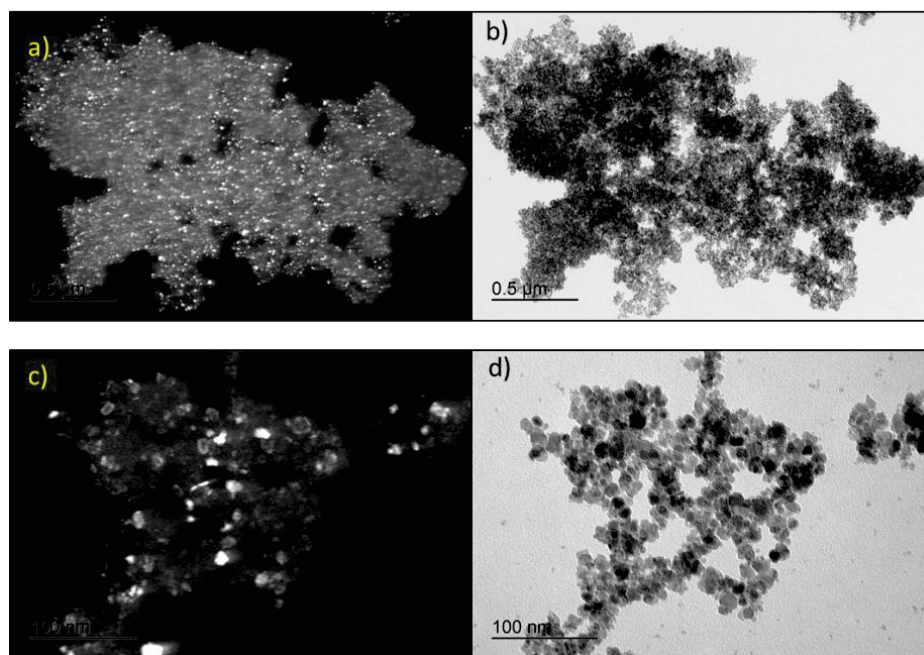


Figura 76: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a e c) campo escuro (b e d) e campo claro do sólido magnetita (**Mag**).

2.2.3 Investigação da atividade catalítica dos sólidos frente a reações de esterificação

2.2.3A Testes catalíticos utilizando a magnetita (Mag) como catalisador em condições solvotérmicas em reator de banho de óleo

Como estratégia inicial de investigação, decidiu-se reproduzir o sistema de reação em reator solvotérmico a fim de se familiarizar com o sistema em pequena escala e criar base para uma tentativa de reação em maior escala.

Para a reação catalítica foi utilizado um sistema fechado para operação sob pressão de vapor do metanol, constituído de um reator de teflon acoplado a um vaso de aço inox hermeticamente fechado, onde a pressão do meio de reação é referente à pressão de vapor do álcool, denominado sistema solvotérmico (Figura 68, item 2.1.3^a).

O ácido graxo utilizado foi o palmítico e álcool metanol e a conversão do ácido ao éster correspondente foi determinada por titulação. O resultado de conversão do ácido palmítico ao palmitato de metila foi de $64\% \pm 2\%$ resultado este obtido pela realização do experimento em triplicata.

Após cada reação observou-se que o meio de reação mostrou uma pequena alteração da cor de translúcida para um amarelo fraco, o que pode sugerir alguma solubilização de óxidos de ferro no meio de reação. Apesar disso, o catalisador foi recuperado pela ação de um ímã sem que qualquer perda mássica aparente fosse observada em todas as reações catalíticas realizadas, sugerindo que se houve parcial solubilização do catalisador no meio de reação ela não foi representativa.

O valor de conversão catalítica promovida pela magnetita foi comparável à de outros catalisadores de caráter ácido em reações de esterificação em sistemas solvotérmico [113,114].

Liu e colaboradores sintetizaram um sólido magnético baseado no carregamento de CaO em Fe_3O_4 e investigaram como catalisador nas reações de transesterificação de óleo de soja em diversas condições e concluíram que os sólidos a base de magnetita apresentou além de uma excelente facilidade de remoção do catalisador ao meio de reação, propiciou conversões em ésteres acima de 90% [86].

Guo e colaboradores prepararam sólidos magnéticos baseados em $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e testaram em reações de transesterificação para produção de biodiesel a partir do óleo de algodão refinado em diversas condições, as quais apresentaram excelentes resultados com conversões acima de 90%, além de uma boa magnetização [115].

Os resultados catalíticos observados com o sólido **Mag** levam a concluir que a magnetita apresenta atividade catalítica comparável a diferentes materiais já estudados quando condições catalíticas semelhantes são empregadas nas reações de esterificação de ácidos graxos, porém o material aqui analisado além de apresentar uma atividade catalítica promissora, apresenta como grande diferencial muita facilidade em separação do meio de reação somente com a aplicação de um campo magnético externo, dispensando operações unitárias adicionais, como centrifugação ou filtração e por consequência diminuindo os custos dos processos envolvidos.

2.2.3B Testes catalíticos utilizando a magnetita (Mag) como catalisador em condições solvotérmicas no Reator Parr® 50 mL

Com o intuito de avaliar o potencial do sistema catalítico **Mag** em maior escala nas reações de esterificação de ácido palmítico com álcoois de cadeia curta (metanol), em meio heterogêneo, foram realizadas reações também em reator Parr® de 50 mL, uma vez que é um equipamento comercial específico para estudos com esta finalidade, além de permitir aumentar a escala em aproximadamente 25 vezes quando comparado ao sistema solvotérmico em banho de óleo, propiciando também o controle

das principais condições de contorno, como temperatura, velocidade de agitação e pressão. Alguns modelos específicos, não sendo o caso deste, possibilitam a coleta de alíquotas durante a reação e por meio deste procedimento fazer acompanhamento cinético da reação.

Inicialmente foi testada a reação em maior escala sob as mesmas condições já estudadas em sistema solvotérmico com intuito de avaliar a reprodutibilidade do sistema em relação à escala menor. Nestas condições, os valores de conversão obtidos foram inferiores aos obtidos no sistema solvotérmico, ficando na faixa de $44,09\% \pm 2,81\%$. Este fato pode estar associado ao aumento da escala, uma vez que há possibilidade das condições em maior volume não reproduzirem o mesmo resultado obtido em volumes menores e este é o grande desafio de qualquer laboratório experimental diante do escalonamento.

Os resultados catalíticos em maior escala, mesmo não reproduzindo os resultados obtidos nas reações solvotérmicas, mostram a viabilidade do sistema catalítico visto que os valores de conversão ainda podem ser otimizados por meio da investigação de melhores condições de reação via planejamento fatorial. Tais esforços justificam-se principalmente pela característica magnética do catalisador que possibilitam sua retirada do meio de reação via exposição a um campo magnético externo (ímã), o que dispensa muitas outras etapas como centrifugação e filtração, facilidade que torna o processo, muito mais econômico e muito mais promissor para ser utilizado comercialmente em grande escala.

2.2.3C Análise dos produtos de reação catalítica por cromatografia em camada delgada (CCD)

Os produtos de reação também foram analisados por cromatografia em camada delgada (CCD) onde foi possível avaliar a formação de somente um produto de reação a partir do ácido e do álcool utilizados como reagentes, como mostra a Figura 77.

Esta análise preliminar possibilita mensurar de forma bastante intuitiva pelo tamanho das áreas, se houve a formação do éster desejado e inclusive a proporção relativa entre o reagente e o produto de reação.

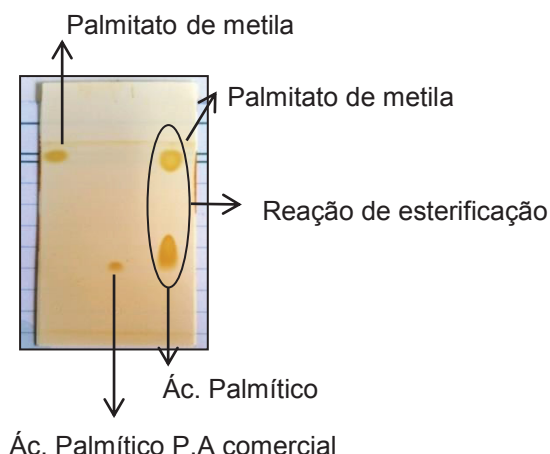


Figura 77: Placa de CCD com corrida do padrão interno de éster palmítico (à esquerda), ácido palmítico comercial (no centro) e reação de esterificação do ácido palmítico com metanol (à direita) em reator Parr® de 50 mL a 120 °C por 6 h e 10% de catalisador **Mag** levando ao único produto palmitato de metila.

2.2.3D Estudo do planejamento fatorial das reações catalíticas

Elaborou-se um planejamento fatorial das reações catalíticas aqui investigadas com o sólido **Mag** de maneira a tentar relacionar os parâmetros de operação previamente considerados mais importantes e de maior influência para investigação da metanólise do ácido palmítico em um reator autoclave (Parr®), determinaram-se as melhores condições de operação quanto ao teor de ésteres metílico e ganho catalítico resultantes.

Os resultados das conversões das reações controle, para cada nível do planejamento fatorial foi efetuado também sob as mesmas condições das reações com o catalisador **Mag** e sob velocidade de agitação de 650 rpm, conforme são apresentados na Tabela 16.

Comparando-se os resultados entre as reações são condições experimentais descritas no controle 1 e no controle 4 (Tabela 16) observou-se que ao se manter o tempo de reação e se aumentar a temperatura de 120 °C para 160 °C, a conversão média foi significativa, de 16,04% para 53,09%, um acréscimo de 37,05 p.p (pontos percentuais) na conversão de ácidos palmítico em seu éster.

Tabela 16: Valores de porcentagem de conversão calculados para as reações não catalíticas do ácido palmítico com metanol realizadas em reator autoclave (Parr®) de 50 mL.

Ensaio	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Tempo (h)	Resultados de conversão (%)
Controle 1	120	0	2	16,04 ± 0,37
Controle 2	120	0	6	41,67 ± 0,68
Controle 3	160	0	6	73,96 ± 1,73
Controle 4	160	0	2	53,09 ± 0,62
Controle 5*	140	0	4	45,12 ± 1,21
Controle 6*	140	0	4	42,65 ± 1,03
Controle 7*	140	0	4	43,88 ± 0,84

(*) = condições médias para o ponto central

Nos resultados apresentados na tabela 17 pode-se concluir que mesmo na ausência de catalisador esta reação de esterificação alcança valores de conversões térmicas expressivas dependendo das condições experimentais adotadas. O mesmo pode-se perceber entre os controles 2 e 3, onde a conversão média foi de 41,67% para 73,96%, um acréscimo de 32,29% corroborando o caráter endotérmico e termocatalítico.

Tabela 17: Resultados de porcentagem de Conversões e ganho catalítico das reações de esterificação do ácido palmítico e metanol realizadas em reator autoclave (Parr®) 50mL catalisadas por **Mag**.

Reação	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Tempo (h)	Conversão (%)	Ganho catalítico (p.p)*
1	120	10	2	16,31± 0,37	0,27
2	120	1	6	43,96± 0,68	2,29
3	120	10	6	44,34± 0,68	2,67
4	120	10	2	20,36± 0,37	4,32
5	160	10	6	83,07± 1,73	9,11
6	160	10	2	59,75± 0,62	6,67
7	160	1	2	54,01± 0,62	0,92
8	160	1	6	71,91± 1,73	-2,05
M	140	5,5	4	46,86-	1,74
M	140	5,5	4	43,6-	0,95
M	140	5,5	4	44,57-	0,69

M = condições médias para os pontos centrais. * Pontos percentuais

Os resultados de conversão e ganho catalítico seguiram a ordem estabelecida pelo planejamento fatorial com interações proposto e de forma aleatória, reduzindo assim os erros experimentais (Tabela 17). Os resultados catalíticos empregando o sólido **Mag** quanto à conversão do ácido graxo em éster e o ganho catalítico desconsiderando a conversão térmica estão apresentados na Tabela 17, sendo as reações **M** com condições médias para o ponto central.

Analisando-se os resultados das reações de esterificação metílica do ácido palmítico catalisada pelo sólido **Mag**, chegou-se a resultados de conversão de até $83,07\% \pm 1,73\%$ nas condições investigadas (reação 5, Tabela 17).

Além disso, ao avaliar o ganho catalítico foi possível observar que o maior resultado (9,11%) também ocorreu na reação 5, combinando todas as condições de nível alto (+) como temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação, o que representa o maior consumo de materiais, tempo e energia. Sob este aspecto a reação 6 chama mais a atenção pois em 2 h observa-se um ganho catalítico de 6,67%, bem como a reação 4 a qual com a menor temperatura e em apenas 2 horas observou-se um ganho catalítico de 4,32%, ou seja, nem sempre o maior ganho catalítico representa o melhor resultado, uma vez que pode demandar muito tempo e energia.

Estas observações podem ser melhor avaliadas por meio da análise dos parâmetros baseados nos gráficos de superfícies de respostas gerados pelo software estatístico *Statistica*®, o qual identificou as melhores condições operacionais para os casos em estudo por meio do método ANOVA. A seguir será apresentada a discussão com relação a interação entre os fatores estudados e as significâncias do ponto de vista estatístico.

A Figura 78 apresenta o gráfico de Pareto para as principais interações e fatores avaliados neste planejamento. Dentro de um limite de confiança experimental de 95% os valores contidos em cada barra do gráfico denotam o ganho na conversão quando se varia do nível experimental adotado como baixo (-) para o nível alto (+). Desta forma, fica evidente que o fator que mais contribui para ganho catalítico na reação de esterificação metílica do ácido palmítico no seu respectivo éster foi o catalisador seguido do efeito sinérgico entre a interação do catalisador e a temperatura. Os demais fatores investigados como temperatura e tempo não apresentaram nível de significância dentro do planejamento experimental, ou seja, estes fatores não são expressivos quanto ao ganho catalítico. Observou-se a mesma falta de significância para as interações entre os fatores tempo e temperatura e catalisador e temperatura.

Além disso, observa-se que o fator tempo e a interação entre a temperatura e o tempo de reação apresentaram efeitos não significativos e também são negativos ao ganho catalítico, ou seja, quanto maior a temperatura e o tempo, menor será o ganho catalítico [33].

Por fim, o tempo de reação e a interação do catalisador e a temperatura mostraram-se pouco significativos quando comparado com os demais fatores e com efeitos negativos, ou seja, ao aumentar o tempo de reação ou aumentar o tempo e a temperatura o efeito será a perda de ganho catalítico.

Além do gráfico de Pareto servir para melhor visualizar os efeitos estatisticamente significativos ele também mostra a importância relativa dos efeitos e verifica a possibilidade de eliminar os fatores que sejam bem menos importantes.

A análise da variância (ANOVA) confirma do *valor de p* E as observações realizadas anteriormente. Pode-se confirmar que o efeito da variável catalisador e o efeito da interação de segunda ordem entre catalisador e temperatura são estatisticamente significativos a 95%, pois apresentam valores de *p* menores que 0,05 (nível de significância), ou seja, de um ponto de vista mais prático, podemos afirmar que, a probabilidade das diferenças dos resultados obtidos por consequência do catalisador, foram devido ao acaso e não aos fatores que estão sendo estudados.

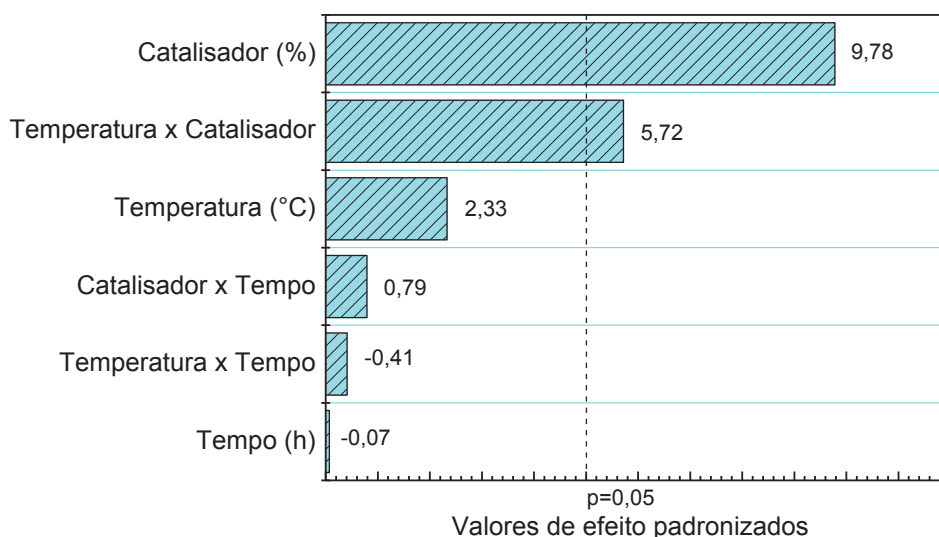


Figura 78: Gráficos de Pareto para os principais fatores e interações obtidos com as reações de esterificação do ácido palmítico e metanol (valores de efeito padronizados).

O modelo também apresenta bom ajuste, uma vez que seu *valor p* apresentou-se não significativo para a falta de ajuste, indicando que o modelo é adequado

podendo ser utilizado para propor um modelo utilizando somente os efeitos mais significativos estatisticamente para a conversão de ácidos graxos livres (Tabela 18).

Tabela 18: Análise de variância (ANOVA) para os dados experimentais da reação de esterificação metílica do ácido palmítico em presença de **Mag**.

CONDIÇÕES	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (d.f.)	Média Quadrática (MQ)	p-valor
(1) Temperatura (°C)	3,2428	1	3,24276	0,144317
(2) Catalisador (%)	56,8178	1	56,81780	0,010277
(3) Tempo de reação (h)	0,0029	1	0,00294	0,950284
1 x 2	19,4688	1	19,46880	0,029136
1 x 3	0,1028	1	0,10276	0,717638
2 x 3	0,3784	1	0,37845	0,508171
Falta de ajuste	19,5646	2	9,78228	0,057158
Erro Puro	1,1861	2	0,59303	
Total Soma Quadrática (SQ)	100,7641	10		

*Fatores com valores em vermelho apresentam efeitos significativos estatisticamente mediante o modelo estudado.

Para melhor visualização da influência das interações no ganho catalítico em presença da **Mag** e na ausência de um modelo cinético, alguns gráficos de superfície de resposta e de curva de contorno foram propostos (Figuras 79, 80 e 81). Estes gráficos são úteis num primeiro momento pois indicam a tendência da reação diante da variação dos fatores controláveis apontando as regiões de melhor ganho catalítico para cada binário de interação sendo as melhores respostas as regiões com cores mais quentes (tons de vermelho).

Nos gráficos da Figura 79 é possível perceber um grande incremento de ganho catalítico ao interagir as variáveis temperatura e quantidade de catalisador, ficando evidente mais uma vez que a quantidade de catalisador é o fator de resposta mais significativo e que este contribui no ganho catalítico acima de 125 °C, enquanto a temperatura por si só não acrescenta ganho catalítico sem o catalisador.

Os gráficos da Figura 80 demonstram de forma evidente a contribuição da atividade catalítica do sólido **Mag** na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol, uma vez que há aumento do ganho catalítico ao acréscimo de catalisador. Também se observa que o tempo de reação resulta em uma leve diminuição do ganho catalítico devido ao caráter termocatalítico da reação de esterificação do ácido palmítico em metanol.

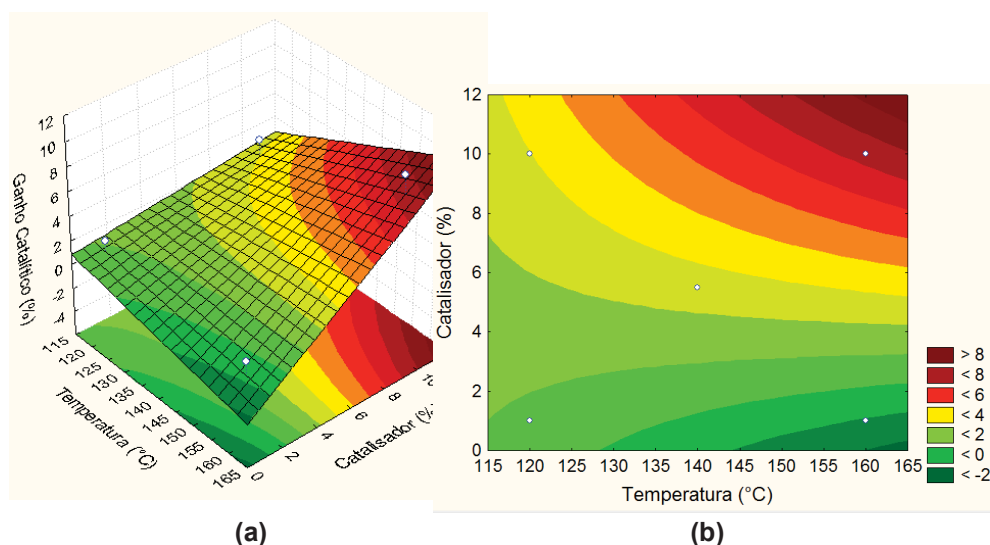


Figura 79: Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) que correlacionam a interação entre a concentração de catalisador (%) e a temperatura (t) com o ganho catalítico (%) e fixando-se o tempo de reação (h) na condição média para as reações de esterificação metílica com ácido palmítico e metanol na presença de **Mag**.

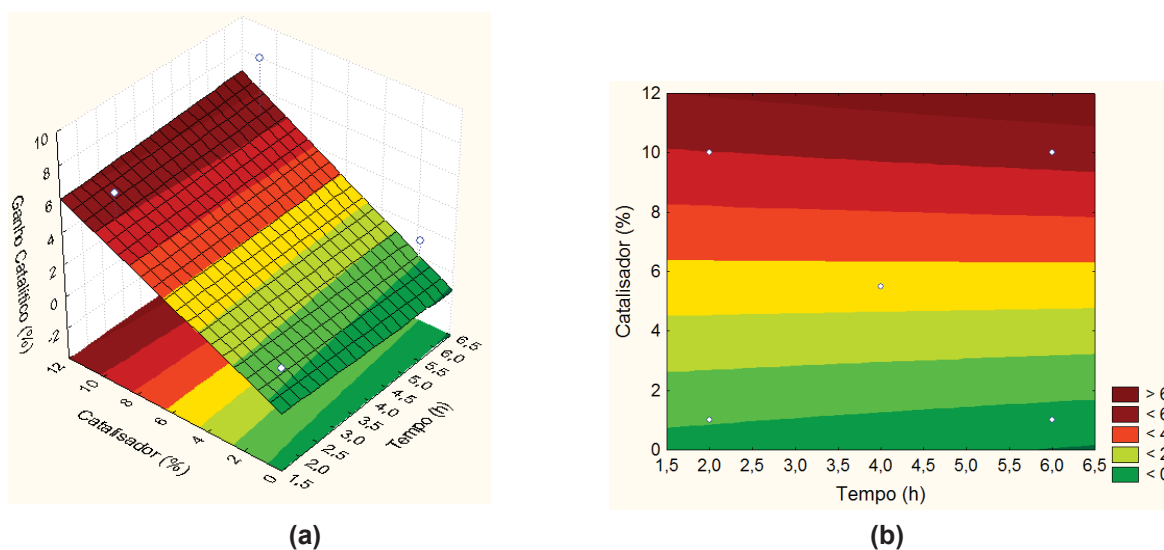


Figura 80: Gráfico de superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) que correlacionam a interação entre a concentração de catalisador (%) e o tempo de reação (h) com o ganho catalítico (%) e fixando-se a temperatura (°C) na condição média para as reações de esterificação metílica com ácido palmítico e metanol na presença de **Mag**.

Pode-se afirmar, por meio das condições avaliadas, que o ganho catalítico da reação aumenta com o aumento da quantidade de catalisador, levando a resultados

mais expressivos acima de 6% e tendendo a um valor ótimo acima de 10%; independente do tempo de reação adotado. esse fato leva a considerar que melhores resultados de reação seriam obtidos com experimentos com concentrações maiores de catalisador **Mag**, uma vez que por sua característica magnética a quantidade utilizada no meio de reação não representa aumento no custo do processo, pois o catalisador pode ser facilmente removido do meio de reação e reutilizado por vários ciclos, sem perdas mássicas. No entanto deve-se considerar que investigações devem ser feitas sobre o reuso para se afirmar de fato se o catalisador se manterá igualmente ativo nos usos subsequentes.

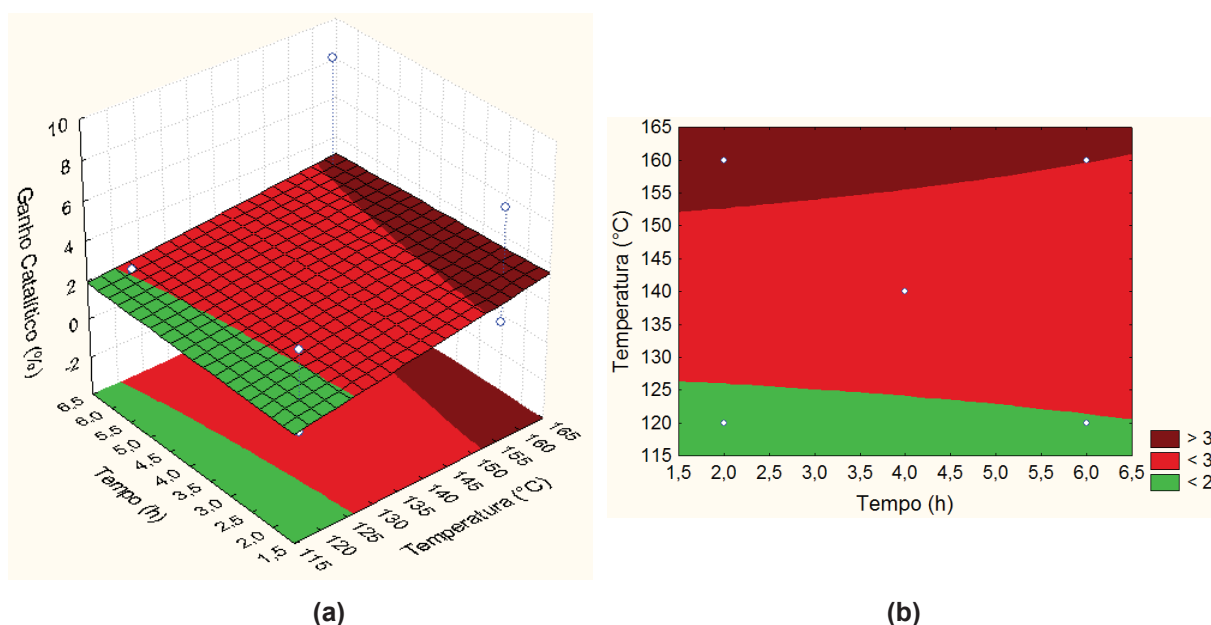


Figura 81: Gráfico de superfície de resposta e curva de contorno que correlacionam a interação entre o tempo de reação (h) e a temperatura (°C) com o ganho catalítico (%) e fixando-se a quantidade de catalisador (%) na condição média para as reações de esterificação metílica com ácido palmítico e metanol na presença de **Mag**.

Na avaliação da correlação entre os parâmetros de menor impacto em relação ao ganho catalítico explorados nos ensaios experimentais baseados no planejamento fatorial, ficaram correlacionados o tempo e a temperatura, apresentando um gráfico de superfície de resposta e curva de contorno (Figura 81) com uma insignificante tendência à uma região com melhor resposta, fato que pode ser observado pela característica quase plana do gráfico, não apresentando nenhuma região destacadamente acentuada. Além disso, observa-se que o excesso de tempo de reação causa uma diminuição do rendimento devido termocatálise [33].

Outra forma bastante interativa e visual de avaliação dos fatores quanto ao ganho catalítico ocorre por meio do gráfico de interpretação geométrica (Figura 82) o qual relaciona os vértices de um cubo com os níveis de cada fator estudado, podendo analisar o fator resposta com a interação entre os diferentes níveis de cada fator.

Fazendo uma interpretação geométrica da quantidade de catalisador pelo gráfico de interação, pode-se perceber que passando do menor nível (-) para o maior (+) houve um incremento da resposta de ganho catalítico com o aumento da quantidade de catalisador. Este comportamento se reproduziu com o aumento do tempo de reação bem como o aumento da temperatura, reforçando a ação do catalisador para o ganho catalítico.

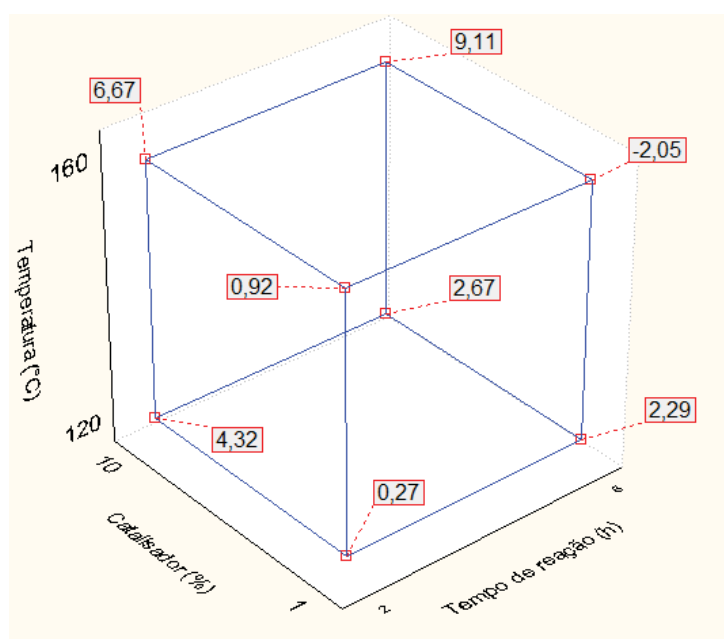


Figura 82: Gráfico da interação e correlação entre os fatores investigados mediante estatística do ganho catalítico das reações catalíticas empregando o sólido **Mag** como resposta.

Quando a quantidade de catalisador ficou no nível mínimo (-) não foi adquirido ganho catalítico expressivo ao aumentar o tempo de reação e nem ao aumentar a temperatura isoladamente e ao aumentar instantaneamente a temperatura e o tempo de reação o que se observa é uma perda do ganho catalítico, ressaltando a importância do catalisador na reação investigada.

2.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse capítulo foram descritas as atividades relacionadas a preparação, caracterização do sólido magnético de Fe_3O_4 em escala de bancada e escalonado ao volume de 20 vezes para a obtenção de maior massa, visando sua utilização em catálise. Nesse sentido a síntese foi escalonada com sucesso o sólido magnético denominado **Mag**.

Para a investigação catalítica, o sólido **Mag** foi utilizado como catalisador na reação de esterificação do ácido palmítico pelo álcool metanol. Primeiramente foram realizadas reações empregando o sólido magnético em sistema solvotérmico de pequena escala, em condições já conhecidas no grupo de pesquisa, como condição inicial, para conhecimento do sistema. Em seguida foram realizadas as reações em maior escala em reator autoclave (Parr®) de 50 mL utilizando as mesmas condições investigadas no sistema solvotérmico. Posteriormente, foi feito também reações catalíticas nessas condições escalonadas para a realização de planejamento fatorial com três variáveis em dois níveis (2^3) variando as condições de tempo, temperatura e quantidade de catalisador e avaliando como resposta o ganho catalítico que é a diferença entre a conversão da reação utilizando catalisador e entre a mesma reação sem adição de catalisador.

Observou-se bons resultados catalítico empregando o sólido **Mag** nas condições solvotérmicas em pequena escala, com média de 64,0% de conversão dos ácidos graxos em ésteres, reproduzindo resultados obtidos anteriormente pelo grupo em escalada de bancada da ordem de 64,3%. Este resultado de atividade catalítica da magnetita é muito promissor visto que não há relatos da utilização de espécies catalíticas magnéticas em grande escala em reações de esterificação.

Apesar dos bons resultados obtidos em escala de bancada, o mesmo não se observou quando a reação foi escalonada a 50 mL. Sob essas condições verificou-se que o motivo foi em decorrência do sistema de reação, que em maior escala necessita de um estudo preliminar investigando quais são as condições que mais interferem na reação e assim determinar a combinação dos melhores parâmetros.

Na tentativa de otimização das condições de reação, foi feito um estudo de planejamento fatorial visto que a investigação do sistema catalítico foi motivada pelo fato do sólido **Mag** apresentar uma vantagem adicional ao processo catalítico, que é a sua fácil separação e recuperação ao final das reações por meio da aplicação de um campo magnético externo, dispensando operações unitárias adicionais, como

centrifugação ou filtração e por consequência diminuindo os custos dos processos envolvidos.

Por meio do planejamento fatorial percebeu-se que a interação entre diferentes condições de reação, favorecem a um melhor aproveitamento quanto ao ganho catalítico, abrindo possibilidade de novas investigações quanto a condições mais favoráveis.

Os estudos de planejamento fatorial levaram a concluir que um dos fatores mais significativos para o ganho catalítico foi expressivamente a quantidade de catalisador, fato este que expõe a importância da **Mag** como sólido catalítico ao meio de reação. Outro fator significativo foi a interação entre a quantidade de catalisador com a temperatura, uma vez que ao crescer a quantidade de catalisador e temperatura há um incremento expressivo no ganho catalítico. O tempo de reação e a interação com a temperatura apresentaram fatores significantes, porém de forma negativa para a reação, ou seja, aumentando o tempo de reação há um menor ganho catalítico, mesmo aumentando a temperatura.

Após determinado a melhor interação, dentro das condições investigadas, efetuou-se alguns testes com condições extrapoladas para avaliar se realmente os resultados condiziam com o modelo. Esses testes apresentaram resultados satisfatórios, pois nas reações do ácido palmítico com metanol a 160 °C por 2 h, observou-se que aumentando gradativamente a quantidade de catalisador de 1% para 10% e 20% o ganho catalítico foi consecutivamente de 1,2% para 6,95% e por fim para 14,29%, condizendo com a tendência proposta pelo modelo estatístico.

Os resultados alcançados e descritos nesta parte do trabalho levaram a redação de um artigo científico, publicado recentemente em uma revista da área, (referência [116]) mostrando que o trabalho a respeito da investigação das propriedades dos sólidos do tipo **Mag** contribuiu com o esclarecimento do uso destes compostos como catalisadores de reação de esterificação.

IV. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado diferentes estratégias para obtenção de sólidos catalíticos para reações de esterificação de ácido palmítico.. O princípio geral foi buscar, além de um produto com uma boa atividade catalítica, também um produto com características que se adequassem a novos equipamentos e processos e que futuramente possibilitem a otimização na produção e consequentemente favoreçam processos menos onerosos.

Nesta linha de raciocínio, no **Capítulo I** foi investigado com sucesso, a síntese de novos sólidos catalíticos preparados usando como suporte sílica mesoporosa (Q15) disponíveis comercialmente. Esse sólido é comercializado como esferas de 3 a 4 mm de diâmetro, característica essa que possibilita, por exemplo, a utilização deste sólido catalítico em colunas de destilação reativa em reações em fluxo contínuo, que são muito mais rápidas, simples e baratas, uma vez que dependem de processos onerosos para separação do catalisador do meio de reação e por consequente eliminando também etapas de purificação.

Estes sólidos baseados em sílica mesoporosa apresentaram uma excelente atividade catalítica em reações de esterificação do ácido palmítico nas condições experimentais que utilizaram temperatura e pressão brandas e mostraram-se extremamente eficientes atingindo conversões médias acima de 80% além de terem apresentado uma ótima robustez (resistência mecânica as condições experimentais de reação) e capacidade de reutilização por diversos ciclos; mantendo a atividade catalítica, fatores estes ideais para catalisadores em fase heterogênea bem com essenciais para processos de fluxo contínuo.

Estes sólidos foram eficientemente sintetizados com ácidos tungstícos como precursores de tungstênio, que são baratos e de simples preparação e mostraram-se tão eficientes quanto os sólidos catalíticos obtidos das sínteses utilizando o APT, que é comercialmente muito mais caro.

As caracterizações destes sólidos demonstraram que a atividade catalítica foi proveniente da impregnação de diferentes espécies de tungstênio na superfície do sólido suporte e que os diferentes estados de oxidação do tungstênio geraram sítios ácidos de Lewis, conforme demonstrado pelos Postulados de Tanabe e pelas técnicas de determinação de sítios ácidos.

No **Capítulo II** estudou-se a síntese e utilização da Magnetita (**Mag**) como catalisadores sólidos magnéticos em reações de esterificação de ácido palmítico, uma vez que estes sólidos possuem como particularidade o caráter magnético, que

pensando em processo, fornece ao sistema a possibilidade de remoção do catalisador do meio de reação com a simples aplicação de um campo magnético externo e assim evitando a necessidade de processos onerosos de separação e purificação como filtração, centrifugação, destilação, etc.

Baseando-se em pesquisas anteriores do grupo, onde o sólido Mag foi utilizado em reações com volume de 1,5 mL, investigou-se a mesma reação em um sistema com volume proporcional 20 vezes maior. Apesar das reações em maiores volumes não apresentam o mesmo resultado que as reações em menor escala, fez-se uma investigação por meio de um planejamento fatorial, para determinar o quando o sistema influencia nos resultados e quais os fatores mais significativos na reação, e assim inclusive, determinar a melhor condição de reação utilizando o sólido Mag como catalisador. Os resultados demonstraram que o sólido Mag não reproduziu proporcionalmente o mesmo ganho catalítico quando utilizado em escala de menores volumes, porém o planejamento fatorial demonstrou que ao a quantidade do catalisador assim como a temperatura e reduzir o tempo de reação, obtém-se os melhores resultados em termos de ganho catalítico. Este resultado demonstra que o sólido Mag em maiores quantidades é um bom catalisador para reações de esterificação, uma vez que pela sua característica magnética pode facilmente ser removido do meio de reação, não sendo problema sua utilização em maiores volumes.

Os resultados alcançados e descritos nesta parte do trabalho levaram a redação de um artigo científico, publicado recentemente em uma revista da área, (referência 118) mostrando que o trabalho a respeito da investigação das propriedades dos sólidos do tipo Mag contribuiu com o esclarecimento do uso destes compostos como catalisadores de reação de esterificação.

De forma geral, considera-se que este projeto de pesquisa trouxe a comunidade científica uma contribuição significativa e com achados científicos relevantes na área de catálise utilizando compostos de tungstênio baratos para ativação de sólidos de sílica mesoporosa e assim a obtenção de sólidos catalíticos com excelentes resultados para reações de esterificação do ácido palmítico. Também acrescenta contribuições relevantes sobre a investigação da utilização de compostos magnéticos baseados em Fe_3O_4 como catalisador heterogêneo em reações de esterificação de ácido palmítico.

Ambos os sólidos catalíticos investigados (esferas de sílica com tungstênio e magnetita) foram intencionalmente escolhidos e idealizados para serem catalisadores que além de uma excelente atividade catalítica, também são sólidos robustos, passíveis de diversos reusos, baratos e principalmente, de fácil utilização, ou seja, sólidos que possibilitem simplicidades aos processos como fácil remoção, menos

equipamentos ou menos etapas, produtos mais puros e sem necessidade de purificação, menos resíduo ou geração de subprodutos, menos equipamentos e menos consumos de materiais e energia e assim portanto, tornando o processo e a reação química economicamente mais viável e ambientalmente mais amigável.

Partindo destes princípios, avaliamos que o objetivo deste trabalho foi atingido.

V. REFERÊNCIAS

- [1] S. Wacławek, V.V.T. Padil, M. Černík, *Ecol. Chem. Eng. S.* 25 (2018) 9.
- [2] G. V. Smith, F. Notheisz, *Heterogeneous catalysis in organic reactions*, Elsevier, 2002.
- [3] H.S. Fogler, *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 4th ed., 2009.
- [4] J.K. Nørskov, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, *Fundam. Concepts Heterog. Catal.* (2014) 1.
- [5] G.M. Ucoski, V.H.A. Pinto, G. DeFreitas-Silva, J.S. Rebouças, I. Mazzaro, F.S. Nunes, S. Nakagaki, *ChemistrySelect.* 2 (2017) 3703.
- [6] G.M. Ucoski, F. Souza, G. Defreitas-silva, Y. Marina, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A, Gen.* 459 (2013) 121.
- [7] V.C. Santos, A. Bail, H.D.O. Okada, L.P. Ramos, K.J. Ciuffi, O.J. Lima, S. Nakagaki, *Energy and Fuels.* 25 (2011) 2794.
- [8] S. Nakagaki, A. Bail, V.C. dos Santos, V.H.R. de Souza, H. Vrubel, F.S. Nunes, L.P. Ramos, *Appl. Catal. A Gen.* 351 (2008) 267.
- [9] V.C. dos Santos, K. Wilson, A.F. Lee, S. Nakagaki, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 75.
- [10] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in industrial practice*, Krieger Publishing Company, 1996.
- [11] V. Polshettiwar, R.S. Varma, *Green Chem.* 12 (2010) 743.
- [12] K.P. De Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, 2009.
- [13] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A Gen.* 212 (2001) 17.
- [14] H.H. Mardhiah, H.C. Ong, H.H. Masjuki, S. Lim, H. V. Lee, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67 (2017) 1225.
- [15] H. Chen, W.L. Dai, J.F. Deng, K. Fan, *Catal. Letters.* 81 (2002) 131.
- [16] S. Jain, M.P. Sharma, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 438.
- [17] F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1.
- [18] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Abdul Aziz, N.M.N. Sulaiman, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3275.
- [19] E.F. Aransiola, D.I.O. Ikhu-Omoregbe, T.F. Madzimbamuto, T.V. Ojumu, O.O. Oyekola, *Biomass and Bioenergy.* 61 (2013) 276.
- [20] V.K. Mishra, R. Goswami, *Biofuels.* 9 (2018) 273.
- [21] D.C. Drown, K. Harper, E. Frame, 78 (2001) 579.
- [22] L.P. Ramos, V. Kothe, M.A.F. César-Oliveira, A.S. Muniz-Wypych, S. Nakagaki,

- N. Krieger, F. Wypych, C.S. Cordeiro, *Rev. Virtual Quim.* 9 (2017) 317.
- [23] A.N. de Petróleo, Resolução ANP Nº 30, de 23.06.2016 - DOU 24.06.2016, 2018.
- [24] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 1.
- [25] E.J. de S. Parente, *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*, Tecbio. Seção 2 (2003) 13.
- [26] S. Yan, S.O. Salley, K.Y. Simon Ng, *Appl. Catal. A Gen.* 353 (2009) 203.
- [27] A. Islam, Y. Hin Taufiq-Yap, E.-S. Chan, M. Moniruzzaman, S. Islam, M. Nurun Nabi, *Energy Convers. Manag.* 88 (2014) 1200.
- [28] U. Schuchardt, R. Sercheli, R. Matheus, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 199.
- [29] A. Demirbas, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 14.
- [30] T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, *Química Orgânica*, LTC, décima edição (2012).
- [31] D.W. Lee, K.Y. Lee, *Catal. Surv. from Asia.* 18 (2014) 55.
- [32] M.C. Reis, F.A. Freitas, E.R. Lachter, R.A.S.S. Gil, R.S. V Nascimento, R.L. Poubel, L.B. Borré, *Quim. Nova.* 38 (2015) 1307.
- [33] E.J.M. Paiva, S. Sterchele, M.L. Corazza, D.Y. Murzin, F. Wypych, T. Salmi, *Fuel.* 153 (2015) 445.
- [34] L.P. Ramos, F.R. Silva, A.S. Mangrich, C.S. Cordeiro, *Rev. Virtual Quim.* 3 (2011) 385.
- [35] C.S. Cordeiro, F.R. Da Silva, F. Wypych, L.P. Ramos, *Quim. Nova.* 34 (2011) 477.
- [36] M.R. Avhad, J.M. Marchetti, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 58 (2016) 157.
- [37] A.J.J. Koekkoek, J.A.R. Van Veen, P.B. Gerritsen, P. Giltay, P.C.M.M. Magusin, E.J.M. Hensen, *Microporous Mesoporous Mater.* 151 (2012) 34.
- [38] Â. Silva, K. Wilson, A.F. Lee, V.C. dos Santos, A.C. Cons Bacilla, K.M. Mantovani, S. Nakagaki, *Appl. Catal. B Environ.* 205 (2017) 498.
- [39] L.S.; Gomes, A.C.R.; Furtado, M.C. Souza, *Rev. Virtual Quim.* 10 (2018).
- [40] A.F. Padilha, *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*, Hemus, 2000.
- [41] J. Rouquerolt, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739.
- [42] M. Santos, J. De Brito, *Eng. Civ.* 1 (2008) 57.
- [43] J.F. Shackelford, *Ciência dos Materiais*, Pearson, sexta edição (2008).
- [44] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley-Interscience Publication (1979).
- [45] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, second ed.,

Butterworth - Heinemann 1984.

- [46] J.B. Mitchell, W.C. Lo, A. Genc, J. Lebeau, V. Augustyn, *Chem. Mater.* 29 (2017) 3928.
- [47] J. Livage, G. Guzman, *Solids State Ionics* 84 (1996) 205.
- [48] H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-Zadeh, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2175.
- [49] M.A.A. Aziz, K. Puad, S. Triwahyono, A.A. Jalil, M.S. Khayoon, A.E. Atabani, Z. Ramli, Z.A. Majid, D. Prasetyoko, D. Hartanto, *Chem. Eng. J.* 316 (2017) 882.
- [50] X.L. Yang, W.L. Dai, R. Gao, K. Fan, *J. Catal.* 249 (2007) 278.
- [51] B.A. De Angelis, M. Schiavello, *J. Solid State Chem.* 21 (1977) 67.
- [52] J. Panpranot, S. Assabumrungrat, P. Praserthdam, K. Gayapan, S. Sripinun, *RSC Adv.* 8 (2018) 11693.
- [53] L. Fan, J. Cao, C. Hu, *RSC Adv.* 5 (2015) 83377.
- [54] H.I.S. Nogueira, A.M.V. Cavaleiro, J. Rocha, T. Trindade, J.D.P. De Jesus, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 683.
- [55] M.L. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3834.
- [56] W.-H. Hu, G.-Q. Han, B. Dong, C.-G. Liu, *J. Nanomater.* 2015 (2015) 1.
- [57] J. Yang, W. Li, J. Li, D. Sun, Q. Chen, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17744.
- [58] H. Lin, F. Zhou, C.P. Liu, V. Ozoliņš, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 12280.
- [59] J. Sungpanich, T. Thongtem, S. Thongtem, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1.
- [60] L.M. Kuti, S.S. Bhella, V. Thangadurai, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 6804.
- [61] A.C. Marques, L. Santos, M.N. Costa, J.M. Dantas, P. Duarte, A. Gonçalves, R. Martins, C.A. Salgueiro, E. Fortunato, *Sci. Report* 5 (2015) 1.
- [62] S.S. Kalanur, Y.J. Hwang, S.Y. Chae, O.S. Joo, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 3479.
- [63] M. Sadakane, K. Sasaki, H. Kunioku, B. Ohtani, W. Ueda, R. Abe, *Chem. Commun.* 1 (2008) 6552.
- [64] M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, S. Musić, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 77 (2000) 193.
- [65] G. Lu, X. Li, Z. Qu, Q. Zhao, H. Li, Y. Shen, G. Chen, *Chem. Eng. J.* 159 (2010) 242.
- [66] D.S. Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs, S.D. Kohler, J.G. Ekerdt, *Catal. Letters.* 33 (1995) 209.
- [67] D.G. Barton, S.L. Soled, E. Iglesia, *Top. Catal.* 6 (2006) 87.
- [68] J.E. Herrera, J.H. Kwak, J.Z. Hu, Y. Wang, C.H.F. Peden, *Top. Catal.* 49 (2008) 259.
- [69] I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.A. Aziz, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010)

1999.

- [70] V.V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar, C. Anjaneyulu, S.K. Bhargava, J. Tardio, V.K. Reddy, A.H. Padmasri, A. Venugopal, RSC Adv. 6 (2016) 9872.
- [71] L. León-Reina, A. Cabeza, J. Rius, P. Maireles-Torres, A.C. Alba-Rubio, M. López Granados, J. Catal. 300 (2013) 30.
- [72] F. Adam, A. Iqbal, Chem. Eng. J. 171 (2011) 1379.
- [73] J.G. Santiesteban, J.C. Vartuli, S. Han, R.D. Bastian, C.D. Chang, J. Catal. 168 (1997) 431.
- [74] M.A. Cortés-Jácome, J.A. Toledo, C. Angeles-Chavez, M. Aguilar, J.A. Wang, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 22730.
- [75] S.M. Kanan, C.P. Tripp, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 11 (2007) 19.
- [76] K.-M. Jeon, H.-S. Youn, S.-B. Kim, S.-B. Shin, M.-Y. Yang, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 253.
- [77] W.N.R. Wan Isahak, I. Manal, N.M. Nordin, H. Noraini, K.B. Ghoreishi, J. Md Jahim, M.A. Yarmo, Adv. Mater. Res. 364 (2011) 266.
- [78] M. Feyzi, L. Norouzi, Renew. Energy 94 (2016) 579.
- [79] M.B. Gawande, P.S. Branco, R.S. Varma, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 3371.
- [80] L.M. Rossi, M.A.S. Garcia, L.L.R. Vono, J. Braz. Chem. Soc. 23 (2012) 1959.
- [81] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa, J. Magn. Magn. Mater. 224 (2001) 5.
- [82] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH, Weinheim, 1996.
- [83] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, 2nd ed., Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [84] X. Zhang, Y. Niu, X. Meng, Y. Li, J. Zhao, CrystEngComm. 15 (2013) 8166.
- [85] M.J. Jacinto, P.K. Kiyohara, S.H. Masunaga, R.F. Jardim, L.M. Rossi, Appl. Catal. A Gen. 338 (2008) 52.
- [86] C. Liu, P. Lv, Z. Yuan, F. Yan, W. Luo, Renew. Energy 35 (2010) 1531.
- [87] A.O.C. Society, Official Methods and Recommended of the American Oil Chemistry Society, 1997.
- [88] Z. Wan, J.K. Lim, B.H. Hameed, Energy. 141 (2017) 1989.
- [89] K. Gayapan, S. Sripinun, J. Panpranot, P. Praserttham, S. Assabumrungrat, RSC Adv. 8 (2018) 11693.
- [90] B. Gerand, G. Nowogrocki, M. Figlarz, J. Solid State Chem. 38 (1981) 312.
- [91] E. Albanese, C. Di Valentin, G. Pacchioni, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 23212.
- [92] F. Rosa, M. Henrique, L. Silveira, C.S. Cordeiro, S. Nakagaki, F. Wypych, L.P.

- Ramos, *Energy & Fuels*, 27 (2013) 2218.
- [93] Z. Bohström, I. Rico-Lattes, K. Holmberg, *Green Chem.* 12 (2010) 1861.
- [94] F.J. Berry, G.R. Derrick, J.F. Marco, M. Mortimer, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 1000.
- [95] K.M. McCreary, A.T. Hanbicki, G.G. Jernigan, J.C. Culbertson, B.T. Jonker, *Sci. Report* 6 (2016) 1.
- [96] J.S. Lee, I.H. Jang, N.G. Park, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 13480.
- [97] F. So, *Organic Eletrons - Mateials, Processing, Devices and Applicatins*, Taylor & Francis, New York, 2010.
- [98] S. Chaveanghong, S. Meejoo, C.B. Smith, A. Luengnaruemitchai, S. Boonyuen, *Renew. Energy* 126 (2018) 156.
- [99] A.B. Kulal, M.M. Kasabe, P.V. Jadhav, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, *Appl. Catal. A Gen.* 574 (2019) 105.
- [100] Q. Gu, W. Zhu, S. Xun, Y. Chang, J. Xiong, M. Zhang, W. Jiang, F. Zhu, H. Li, *Fuel* 117 (2014) 667.
- [101] Q. Gu, W. Zhu, S. Xun, Y. Chang, J. Xiong, M. Zhang, W. Jiang, F. Zhu, H. Li, *Fuel* 117 (2014) 667.
- [102] J. Dam, D. Badloe, A. Ramanathan, K. Djanashvili, F. Kapteijn, U. Hanefeld, *Appl. Catal. A Gen.* 468 (2013) 150.
- [103] R.M.A. Saboya, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, F.M.T. Luna, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante, *Appl. Clay Sci.* 124–125 (2016) 69.
- [104] D.A.T. Gary L. Miessler Paul J. Fischer, *Química Inorgânica*, Pearson, 2014.
- [105] S.M. Kanan, Z. Lu, J.K. Cox, G. Bernhardt, C.P. Tripp, *Langmuir* 18 (2002) 1707.
- [106] M.A.A. Aziz, K. Puad, S. Triwahyono, A.A. Jalil, M.S. Khayoon, A.E. Atabani, Z. Ramli, Z.A. Majid, D. Prasetyoko, D. Hartanto, *Chem. Eng. J.* 316 (2017) 882.
- [107] K. Tanabe, S. Takashi, S. Katseu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47 (1974) 1064.
- [108] V.C. dos Santos, L.J. Durndell, M.A. Isaacs, C.M.A. Parlett, K. Wilson, A.F. Lee, *Catal. Commun.* 91 (2017) 16.
- [109] I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, *Appl. Catal. A Gen.* 379 (2010) 61.
- [110] Y.M. Park, S.H. Chung, H.J. Eom, J.S. Lee, K.Y. Lee, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 6589.
- [111] B. Karami, S.J. Hoseini, K. Eskandari, A. Ghasemi, H. Nasrabadi, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 331.
- [112] M. Cano, K. Sbargoud, E. Allard, C. Larpent, *Green Chem.* 14 (2012) 1786.
- [113] H. Jing, X. Wang, Y. Liu, A. Wang, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 244.

- [114] P. Nicolás, V.L. Lassalle, M.L. Ferreira, J. Mol. Catal. B Enzym. 122 (2015) 296.
- [115] P. Guo, F. Huang, M. Zheng, W. Li, Q. Huang, J. Am. Oil Chem. Soc. 89 (2012) 925.
- [116] V.C. dos Santos-Durndell, T.M. Peruzzolo, G.M. Ucoski, L.P. Ramos, S. Nakagaki, Biofuel Res. J. 5 (2018) 806.

ANEXOS

LISTA DOS ANEXOS

ANEXO 1: Quadro resumindo as tentativas de impregnação de compostos de tungstênio nos sólidos suporte de sílica desenvolvidos no período de doutorado e resultados catalíticos obtidos com cada sólido na reação de esterificação do ácido palmítico e metanol ao palmitato de metila.

ANEXO 2: Histórico Escolar

ANEXO 3: Publicações científicas e participações em eventos científicos

Anexo 1

Quadro resumindo as tentativas de impregnação de compostos de tungstênio nos sólidos suporte de sílica desenvolvidos no período de doutorado e resultados catalíticos obtidos com cada sólido na reação de esterificação do ácido palmítico e metanol ao palmitato de metila.

Síntese	Precursor de W	Método	Conversão
Q15W-123	Na ₂ WO ₄ •H ₂ O	3,0 g Na ₂ WO ₄ , 120 mL de H ₂ O, 10 g sílica Q15, agitado por 15 h a 55 °C, filtrado e lavado 3x 50 de água, Seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	51,72%
Q15W-124	APT	2,5 g APT, 70 mL de H ₂ O, 10 g sílica Q15, agitado por 16 h, evaporado líquido a 85 °C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	82,22%
Q15W-145	W-122	3,0 g WO ₃ •H ₂ O, 70 mL de H ₂ O, 10 g sílica Q15, agitado por 16 h a 55 °C, evaporado líquido a 85°C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	54,41%
Q15W-157	W-148	3,0 g WO ₃ •H ₂ O, 70 mL de H ₂ O, 10 g sílica Q15, agitado por 16 h a 55 °C evaporado líquido a 85°C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	54,41%
Q15W-166	W-122	3,0 g WO ₃ •H ₂ O, 70 mL de éter etílico, 10 g sílica Q15, agitado por 16 h, evaporado líquido a 85°C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	54,42%
Q15W-172	W-148	3,0 g WO ₃ •H ₂ O, 70 mL de H ₂ O, 10 g sílica Q15, agitado por 16 h a 20 °C, evaporado líquido a 85°C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	Reações contaminadas por cobre lixiviado do manômetro
Q15W-176	APT	2,5 g APT, 150 mL de H ₂ O, 10,0 g sílica Q15, agitado por 3 h a 55 °C, evaporado líquido a 85°C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	Reações contaminadas por cobre lixiviado do manômetro
Q15W-180	APT	2,5 g WO ₃ •H ₂ O, 150 mL de H ₂ O, 10 g sílica Q15, agitado por 15 h a 55 °C, evaporado líquido a 85°C, seco em estufa a 105 °C por 15 h e calcinado a 600 °C por 8 h	82,65%
Q15W-182	APT	3,0 g WO ₃ •H ₂ O, 70 mL de H ₂ O, 10 g sílica Q15, agitado por 16 h a 20 °C, evaporado líquido a 85°C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	86,89%
Q15W-183	W-148	1,5 g WO ₃ •H ₂ O, 70 mL de NH ₃ 0,5 mol L ⁻¹ , 10 g sílica Q15, agitado por 16 h a 55 °C, evaporado líquido a 85 °C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	80,55%
Q15W-191	W-148	3,0 g WO ₃ •H ₂ O, 70 mL de H ₂ O, 10 g sílica Q15, agitado por 3 h a 55 °C, evaporado líquido a 85°C e seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	Reações contaminadas por

			cobre lixiviado do manômetro
Q15W-192	W-148	1,5 g $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 70 mL de H_2O , 10 g sílica Q15, agitado por 3 h a 55 °C, evaporado líquido a 85°C, seco em estufa a 105 °C por 16 h, e calcinado a 600 °C por 8 h	Reações contaminadas por cobre lixiviado do manômetro
Q15W-208	W-148	1,5 g $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 70 mL de H_2O , 10 g sílica Q15, agitado por 3 h a 55 °C, evaporado líquido a 85°C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	Reações contaminadas por cobre lixiviado do manômetro
Q15W-226	W-148	7,5 g $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 350 mL de NH_3 (0,5 mol/L), 50 g sílica Q15, agitado por 3 h a 55 °C, evaporado líquido a 85 °C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	67,21%
Q15W -245	W-148	1,5 g $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 70 mL de NH_3 0,5 mol L ⁻¹ , 10 g sílica Q15, agitado por 16 h a 55 °C, evaporado líquido a 85 °C, seco em estufa a 105 °C por 16 h e calcinado a 600 °C por 8 h	82,29%

Anexo 2



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
 SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
 PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
 40001016026P2

Nome: TAILOR MACHADO PERUZZOLO			Documento: 04465312946
Data de Nascimento: 07/02/1986	Sexo: Masculino	Naturalidade:	
Filiação: CEZAR ANTONIO PERUZZOLO e SANDRA MARA MACHADO PERUZZOLO			

Curso: Doutorado em QUÍMICA	Data de Matrícula: 14/05/2015	Previsão de Titulação: 24/05/2019
Curso Reconhecido pelo Parecer nº 102/2011, D.O.U de 13/09/2012		
Área de Concentração: QUÍMICA ORGÂNICA	Linha de Pesquisa: Biocatálise e Química de Fitobiomassa	
Língua Estrangeira:		
Orientador: SHIRLEY NAKAGAKI Co-Orientador: LUIZ PEREIRA RAMOS		
Título da tese: PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS PARA PROCESSOS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS DE REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO: INVESTIGAÇÃO DE CONDIÇÕES ADEQUADAS PARA APLICAÇÃO EM ESCALA PARA A PRODUÇÃO DE BÍODIESEL		

HISTÓRICO ESCOLAR

Código	Disciplina - Turma	CH/CR	Conceito	Per./Ano	Docente
Obrigatórias					
CQU-7040	SEMINÁRIOS D2 - A	15/1	B	2º Sem./2016	RONNY ROCHA RIBEIRO
Eletivas					
CQ-735	TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA I - Materiais Lamelares - Síntese, caracterização e aplicações	30/2	A	2º Sem./2015	FERNANDO WYPYCH, SHIRLEY NAKAGAKI
CQ-840	QUÍMICA ORGÂNICA AVANÇADA - A	60/4	C	2º Sem./2015	FRANCISCO DE ASSIS MARQUES
CQ-837	MÉTODOS FÍSICOS DE ANÁLISE ORGÂNICA II - A	60/4	B	2º Sem./2015	ANDERSSON BARISON
CQ-794	SEMINÁRIOS C - A	15/1	B	1º Sem./2016	MÁRCIO PERES DE ARAUJO
CQ-781	PRÁTICA DE DOCÊNCIA EM QUÍMICA - A	15/1	A	1º Sem./2016	SHIRLEY NAKAGAKI
CQ-836	MÉTODOS FÍSICOS DE ANÁLISE ORGÂNICA I - A	60/4	B	1º Sem./2016	ANA LUISA LACAVA LORDELLO, FABIO SIMONELLI
CQ-826	MÉTODOS ANALÍTICOS DE SEPARAÇÃO - A	60/4	C	1º Sem./2016	BRUNO JOSÉ GONÇALVES DA SILVA, GILBERTO ABATE
CQU-7016	METODOLOGIA CIENTÍFICA E REDAÇÃO ACADÊMICA/CIENTÍFICA - A	60/4	C	2º Sem./2017	ELISA SOUZA ORTH
Validações de Créditos					
Código	Disciplina	CH/CR	Conceito	Crédito (Tipo)	Ano - Instituição
-	CINÉTICA E REATORES	45/3	B	Eletivo (Aproveitamento)	2016 - FURB
-	COMBUSTÍVEIS: FONTES TRADICIONAIS E ALTERNATIVAS	45/3	A	Eletivo (Aproveitamento)	2016 - FURB
-	FENÔMENOS DE TRANSPORTE	45/3	B	Eletivo (Aproveitamento)	2016 - FURB
-	TERMODINÂMICA APLICADA	45/3	B	Eletivo (Aproveitamento)	2016 - FURB
Créditos de Disciplinas para Titulação (necessários/concluídos) - Obrigatórios: 0/1 Eletivos: 0/36 Total: 36/37					

Resolução no. 65/09-CEPE Conceito: A = Excelente (9.0 a 10.0) B = Muito Bom (8.0 a 8.9) C = Bom (7.0 a 7.9) D = Insuficiente (6.0 a 6.9)

Anexo 3

Participação em Congressos

1. Participação no XIX Brazilian Meeting Inorganic Chemistry - BMIC – Trabalho Completo e Apresentação de pôsteres. Fortaleza – CE, setembro de 2018.
Título: Preparation of Catalyst for Esterification Reactions Based on Tungsten and Mesoporous Silica.
2. Participação no XVIII Brazilian Meeting Inorganic Chemistry - BMIC – Trabalho Completo e Apresentação de pôsteres. São Pedro – SP, Setembro de 2016.
Título: Magnetite as Efficient Catalyst For Esterification Reaction.
3. Participação no 6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel – Apresentação de pôster. Natal – RN, novembro de 2016.
Título: Investigação Do Uso De Magnetita Como Catalisador Em Reações De Esterificação Em Processo Catalítico Heterogêneo

Artigo científico publicado

1. dos Santos-Durndell V. C., Peruzzolo T. M., Ucoski G. M., Ramos L.P., Nakagaki S. Magnetically recyclable nanocatalysts based on magnetite: an environmentally friendly and recyclable catalyst for esterification reactions. Biofuel Research Journal 18 (2018) 806-812. DOI: 10.18331/BRJ2018.5.2.4



Original Research Paper

Magnetically recyclable nanocatalysts based on magnetite: an environmentally friendly and recyclable catalyst for esterification reactions

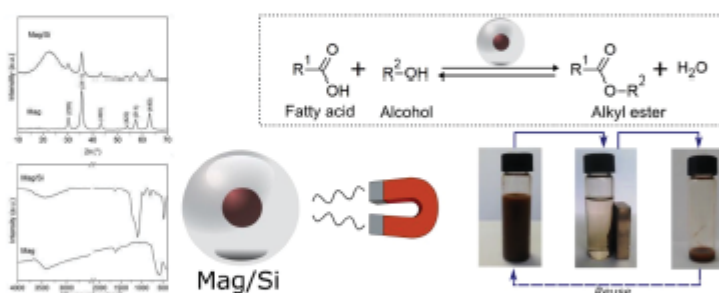
Vannia Cristina dos Santos-Dumdel, Tailor Machado Peruzzolo, Geani Maria Ucoski, Luiz Pereira Ramos, Shirley Nakagaki*

Laboratório de Química Biotecnológica e Catálise, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Departamento de Química, Centro Politécnico, CP 19072, CEP 81531-980, Curitiba, Paraná, Brazil.

HIGHLIGHTS

- > Fe₃O₄/SiO₂ as an efficient and inexpensive catalyst for esterification reactions.
- > The structure of the catalytic species Fe₃O₄ was maintained for four catalytic cycles.
- > Coating magnetic particles with silica prevented crystal aggregation.
- > The advantage of coating the magnetic nanoparticles with silica was experimentally demonstrated.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 December 2017
Received in revised form 22 March 2018
Accepted 7 April 2018
Available online 1 June 2018

Keywords:

Magnetite
Silica
Esterification
Fatty acid methyl esters
Biodiesel

ABSTRACT

Solid magnetic nanoparticles (magnetite = Mag) composed of Fe₃O₄ and magnetite coated with silica (Fe₃O₄/SiO₂ = Mag/Si) were prepared from inexpensive starting materials. The catalytic activity of the solids was investigated for palmitic acid esterification with methanol under solvothermal conditions. Both pure Fe₃O₄ (Mag) and silica-coated (Mag/Si) nanoparticles exhibited high catalytic activities and were easy to recover from the reaction environment using an external magnet. Furthermore, the magnetic nanoparticle catalysts were reused without significant loss of catalytic activity and showed high durability in typical acid-catalyzed reactions. XRD and SEM analyses were conducted before and after esterification, showing almost identical particle distribution in both fresh and reused catalysts.

© 2018 BRTeam. All rights reserved.

* Corresponding author at: Tel.: +55 41 333613180
E-mail address: shirley@ufpr.br

Please cite this article as: dos Santos-Dumdel V.C., Peruzzolo T.M., Ucoski G.M., Ramos L.P., Nakagaki S. Magnetically recyclable nanocatalysts based on magnetite: an environmentally friendly and recyclable catalyst for esterification reactions. Biofuel Research Journal 18 (2018) 806-812. DOI: 10.18331/BRJ2018.5.2.4

1. Introduction

The class of organic ester compounds has become increasingly important in recent decades due to the range of industrial applications for production of beverages, foods, pharmaceuticals, perfumes, flavorings, plasticizers, solvents, chemical intermediates, and many other products (Ansari et al., 1974; Nishikubo et al., 1996; Chapuis et al., 2001; Monteiro et al., 2004; Yadav et al., 2004; Mansoori et al., 2005; Galliot, 2007; Lanardio et al., 2007; Serri et al., 2010; Schwab et al., 2013; Paiva et al., 2015). In addition to that, this class of compounds has attracted particular attention because of its relevance as a viable alternative for partial or full replacement of petroleum diesel, without the need for significant changes in diesel engines (Carmona et al., 2009; Damirbas, 2009; Ashad et al., 2016).

Biodiesel is a mixture of alkyl esters that can be obtained by esterification of free fatty acids or by transesterification of vegetable or animal oils and fats with short-chain alcohols, catalyzed by homogeneous or heterogeneous, enzymes, or hybrid phase catalysts (Zhang et al., 2003; Lois et al., 2007; dos Santos et al., 2011; Lee et al., 2014; Santos et al., 2014).

In comparison with its fossil fuel analog, biodiesel is characterized as renewable, non-toxic, easy to store, and more biodegradable, but it is more expensive due to its high production cost since the current processes require high power and materials consumption (Zhang, 2012). In light of that, there has been a strong research activity aimed at finding more efficient alkyl ester production processes, thus increasing the competitiveness of biodiesel against petroleum diesel (Damirbas, 2009; Tabatabaei et al., 2015; Gumbas et al., 2016; Knothe, 2017). Much of this research focuses on the development of new catalysts for heterogeneous catalytic processes, which can become a viable alternative to the current production processes using homogeneous catalysts. Although homogeneous processes have high conversion values with the use of soluble catalysts that present high catalytic activity and ease of operation, these processes can present significant drawbacks such as high corrosion of equipment, need for numerous separation and purification processes, and inability to recover the catalyst at the end of the process, collectively increasing the overall process cost while also making the process environmentally unsustainable (Ma et al., 1999; Fromdel et al., 2007; Damirbas, 2009; Samwal et al., 2011; Chah et al., 2017).

Besides the possibility of obtaining products with higher purities in fewer steps than in homogeneous processes and the advantage of performing the recycling and reuse of catalysts, heterogeneous catalytic processes also offer, at least in theory, a greater versatility for adaptation to different process conditions and reactive systems. This translates into the development of leaner processes in which separation steps such as filtration and centrifugation are avoided, making the process more efficient (Ma et al., 1999; Cantrell et al., 2005; Lois, 2007; Carmona et al., 2009; Yan et al., 2009; dos Santos et al., 2011; Gumbas et al., 2016; Silva et al., 2017).

One of the major challenges in the catalysis arena is the development of new solids for heterogeneous catalytic processes that meet both efficiency and selectivity criteria while allowing recovery, reactivation, and reuse during numerous cycles, without mass losses. In this sense, magnetic particles are potential solids for catalytic research since their recovery and reuse can be easily achieved by the use of magnets as opposed to conventional separation methods (Polshettiwar et al., 2011; Lopez et al., 2014). In fact, magnetic nanoparticles have been mainly investigated as an easy way to recover/remove the solid catalyst from the catalytic reaction. There are many examples of the use of magnetite (Fe_3O_4) as a platform for catalytic species (Polshettiwar et al., 2011; Rossi et al., 2012; Ucoski et al., 2013). Magnetite was also used as adsorbent solid for the removal of fatty acids from organic solutions and vegetable oils (Cano et al., 2012). At room temperature, the adsorption of oleic acid from ethanol-hexane solutions was investigated using equilibrium batch experiments. The results showed that the adsorption was rapid (< 2 h) and followed a pseudo-second-order model. The magnetic properties of the solid were also explored in a recycling adsorption experiment (Cano et al., 2012).

The magnetic properties of solid magnetite (Fe_3O_4) are related to its chemical and morphological characteristics as well as the particle size. It presents a cubic crystal system with inverted spinel structure, where the unit cell comprises O^{2-} ions coordinated with Fe(II) and Fe(III) ions. The Fe(II) ions are coordinated in an octahedral structure while Fe(III) ions are coordinated in both octahedral and tetrahedral structures. Since the Fe(III) ions are equally coordinated in tetrahedral and octahedral frameworks, there is no magnetic moment resulting from the presence of these ions. However, all Fe(II) ions are

only in octahedral structures, being responsible for saturation magnetization, that is, the magnetic behavior of the material, causing it to be superparamagnetic (Cornell et al., 2003; Friak et al., 2007; Yang et al., 2011).

Unlike the many studies that have used magnetic particles as part of catalytic solids in heterogeneous process, there are few reports on the catalytic aspects of this family of solids for catalytic processes related to biofuel. Regarding magnetic particles only, there are some recent reports discussing their application, mainly examining Fe_3O_4 magnetite as a solid platform for the preparation of magnetic solids for use in catalysis processes (Guo et al., 2012; Tang et al., 2012; Lopez et al., 2014). The association of an enzyme with magnetite has also been reported for catalytic purposes (Xu et al., 2004; Lee et al., 2007; Ren et al., 2011; Black et al., 2013; Lopez et al., 2014) including lipase and magnetite associations to produce fatty acid alkyl esters (Lopez et al., 2014; Andrade et al., 2016).

In the present work, the use of magnetic particles based on pure magnetic iron oxide ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Mag}$) and magnetic particles coated with silica ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 = \text{Mag/Si}$) were investigated as catalysts for heterogeneous esterification of palmitic acid by methanol in a solvothermal system at 120 °C and not as support for any other catalytic species.

2. Materials and Methods

2.1. Catalyst preparation (Mag and Mag/Si)

Solid Fe_3O_4 nanoparticles (Mag) was prepared by a simple co-precipitation method using FeCl_3 and FeCl_2 in alkaline conditions (Philippe et al., 1994). The solid magnetite coated with silica was obtained using the hydrolytic sol-gel process ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2 = \text{Mag/Si}$) (Stober et al., 1968), as reported previously by Ucoski et al. (2013), following the modifications described by Yi et al. (2006) and Wang et al. (2008). Briefly, the synthesis was carried out in five steps. In the first step, mild sonication was used to dissolve 11.2 mL of Igepal CO-520 in 20 mL of cyclohexane. The ethanol suspension (2 mL) of the previously prepared Mag was added, and the mixture was sonicated for 1 h. Then, 28% aqueous ammonia (1.9×10^{-3} mol) and a volume of tetraethyl orthosilicate (TEOS; 2.9×10^{-3} mol) were added dropwise, and the suspension was left undisturbed for 48 h. In the second step, the obtained suspension was washed with ethanol (5–52 mL), and Mag coated with silica (Mag/Si) was separated from the solution using a magnet. In the third step, Mag/Si was treated with 52 mL of ethanol, and the suspension was sonicated for several minutes, until all the solid was dispersed in the solvent. More ethanol (112 mL) and deionized water (74 mL) were added, and sonication was continued for 1 h. Subsequently, 28% aqueous ammonia (1.7×10^{-3} mol) was added under vigorous stirring. Finally, TEOS (9.6×10^{-3} mol) was introduced four times at 12 h intervals. In the fourth step, Mag/Si was separated from the suspension using a magnet and added to a mixture of 28% aqueous ammonia (6.3×10^{-3} mol) and deionized water (20 mL). The suspension was left undisturbed for 12 h. In the fifth and last step, the isolated Mag/Si was mixed with 3% aqueous ammonia (4 mL) and deionized water (6 mL). The suspension was left at rest for 24 h, after which the supernatant was removed and the solid was dried at 80 °C in an oven.

2.2. Catalyst characterization

Power X-ray diffraction patterns (XRD) were collected with a Shimadzu XRD-6000 diffractometer ($\text{Cu K}\alpha$, 1.54 Å, 40kV and 20mA). Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray elemental analysis (SEM/EDX) was performed with a JEOL/JSM-6360LV microscope operating at 110kV. Transmission electron microscopy (TEM) was carried out with a JEOL-JEM 1200 EXII microscope operating at 120 kV and the infrared vibrational spectra were collected with a BIO-RAD 3500 GX spectrometer, scanning from 400 to 4000 cm^{-1} using a KBr pellet with a 4 cm^{-1} resolution and accumulation of 32 scans.

2.3. Catalytic activity

Palmitic acid esterification reaction using the solids Mag and Mag/Si was performed under solvothermal conditions inside an oven using a 15 mL closed Teflon cup fitted into a closed stainless steel reactor vessel (Santos

et al., 2015). Reactions were conducted using a $n_{\text{MAG}}/n_{\text{acid}}$ molar ratio of 12 and 10 wt.% of catalyst in relation to the acid weight, with the thermal bath set to 120 °C. After cooling to room temperature, the catalyst was separated from the reaction mixture (using a simple magnet) and recovered for reuse (Santos et al., 2015). To this end, the catalysts were washed with methanol and ethanol (10 mL) (Ma et al., 1999), dried at 120 °C, and their recycling capacity was evaluated in sequential reactions using the same experimental conditions. The excess alcohol was removed by evaporation under low pressure, and the conversion of the fatty acid to alkyl esters was performed by titration of the remaining acid using a 0.01 mol L⁻¹ NaOH standard solution, while methyl palmitate was the only produced alkyl ester expected in this reaction.

3. Results and Discussion

3.1. Catalyst characterization

A schematic illustration of the synthetic pathway for obtaining Fe₃O₄/SiO₂ (Mag/Si) is shown in Figure 1. The Fe₃O₄ magnetic nanoparticles (Mag) were synthesized using a simple co-precipitation method from FeCl₃ and FeCl₂ under alkaline conditions (Philippe et al., 1994). To coat the Fe₃O₄ with silica, a reverse microemulsion method using Igepal in cyclohexane was used (Fig. 1). The resulting reverse micelles stabilized the Fe₃O₄ particles, avoiding particles agglomeration and also acted as microreactors in the confined sol-gel method, where the spherical material was formed by the hydrolysis of TEOS as silica source. Coating Fe₃O₄ with silica particles could improve the stabilization under reaction conditions while at the same time maintaining the magnetic properties.



Fig. 1. Schematic illustration of the synthesis of the magnetic solid Mag/Si (Fe₃O₄/SiO₂ = Mag/Si).

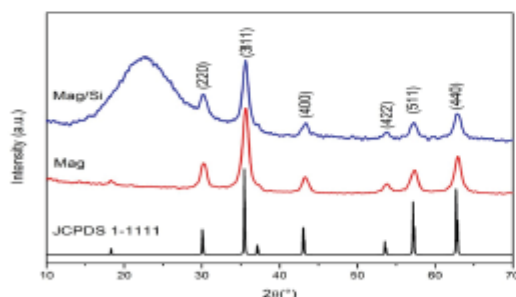


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of Mag solid (Fe₃O₄) before and after coating with SiO₂ (Fe₃O₄/SiO₂ = Mag/Si). Spinel structure of pure magnetite (Fe₃O₄) is given by JCPDS card 1-1111.

Figure 2 shows the XRD patterns of the Mag nanoparticles. Mag solid exhibited characteristic reflections of spinel structure according to the reflections by their indices ((220), (311), (400), (422), (511), and (440)) (JCPDS card 1-1111). After coating with silica, the same patterns were observed as well as a broad peak around 20–30° (2 θ) and these were attributed to amorphous silica, suggesting that Mag particles were successfully coated

with silica using the simple co-precipitation method while the crystalline phase of Fe₃O₄ remained unchanged. The crystalline size (estimated from the Scherrer equation) of the Fe₃O₄ nanoparticles was also determined from the X-ray line broadening using the (311) reflection (Table 1). The particle size was very small, around 8 nm. Lemine et al. (2012) reported the synthesis of magnetite nanoparticles by sol-gel under ethanol supercritical conditions and obtained solids with an average size of 8 nm as well. This fact suggests that small Fe₃O₄ nanoparticles can be synthesized by a simple co-precipitation method and such small particles sizes are known to provide stronger superparamagnetic properties (Cornell et al., 2003).

Table 1. Structural parameters of Mag and Mag/Si using powder X-ray diffraction data.

Solid	d_{311} (Å)	a_0 (Å)	Dm (nm)
Mag	2.51	8.32	8.14
Mag/Si	2.52	8.36	7.76

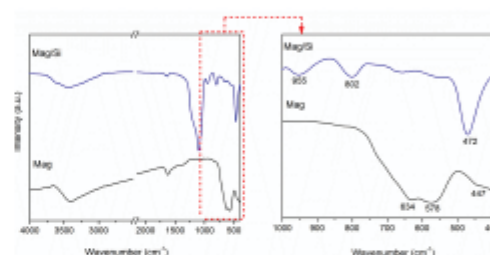


Fig. 3. FTIR spectra of Mag before and after coating with SiO₂ to produce the Mag/Si.

The solids were investigated by the FTIR spectroscopy as shown in Figure 3. The bands at 3500 cm⁻¹ and 1600 cm⁻¹ can be attributed to O-H stretching modes from adsorbed water molecules. Pure Fe₃O₄ (Mag) exhibited bands at 634 cm⁻¹, 578 cm⁻¹, and 447 cm⁻¹ that are attributable to Fe-O stretching vibration (Zhang et al., 2013). The silica coating was confirmed by the typical bands observed at 1100 cm⁻¹ for ν_{as} (Si-O-Si), 955 cm⁻¹ for ν (Si-OH), 802 cm⁻¹ for ν_{a} (Si-O-Si), and 472 cm⁻¹ for δ (Si-O-Si) (Lopez et al., 2014; Ucoski et al., 2017).

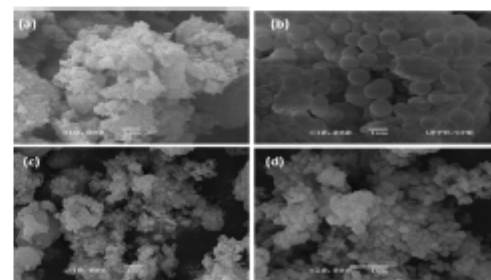


Fig. 4. SEM images of (a) Mag and (b), (c), and (d) Mag/Si particles with different magnification values.

SEM images are presented in Figure 4. In case of the Mag, the particles did not show a definite shape (Fig. 4a). However, after coating with silica, the resulting Mag/Si ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$) solids were spherical (Figs. 4b, 4c, 4d), as expected for silica-coated magnetic particles prepared by the sol-gel hydrolytic process in alkaline medium (Stöber et al., 1968).

According to the TEM images (Fig. 5), both Mag (Fig. 5a) and Mag/Si particles (Fig. 5b, c, d) had a spherical morphology. As already mentioned above, this was expected in the latter case as a result of Mag coating with amorphous silica using the hydrolytic sol-gel process in basic media (Stöber et al., 1968). Figures 5c-d also demonstrate that Mag particles (darkest points of the images) were completely covered by amorphous silica (Silica - clearer image region) (Jacinto et al., 2008; Lopez et al., 2014; Ucoski et al., 2017).

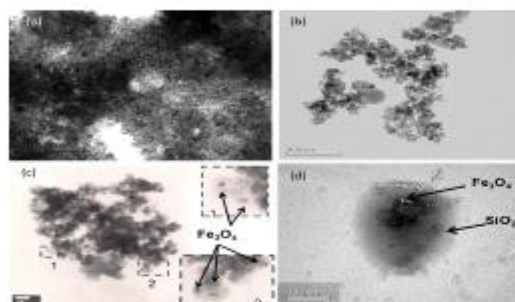


Fig. 5. TEM images of (a) Mag and (b), (c), and (d) Mag/Si particles with different magnification values.

The presence of Mag in the Mag/Si solids was best evidenced by the bright and dark field images obtained for the same region of the sample (Fig. 6). In the dark field image (Fig. 6b), where only crystalline species were expected to diffract, clear areas were observed due to the electron diffraction caused by the presence of Mag particles, the only crystalline species in the Mag/Si solids. These particles appeared to be homogeneously dispersed in the sample when compared with the bright field image (Fig. 6a) (Ucoski et al., 2017).

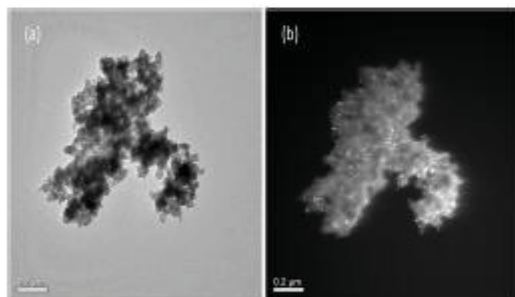


Fig. 6. TEM images of Mag/Si particles in (a) bright and (b) dark field.

3.2. Catalytic esterification reaction

The catalytic performance of Mag and Mag/Si was evaluated in the palmitic acid esterification with methanol under solvothermal conditions (Fig. 7). It has been observed that palmitic acid esterification under solvothermal reaction conditions (120 °C) led to a dramatic increase in conversion rate compared with the conventional conditions (Santos et al., 2015). Both solid catalysts showed

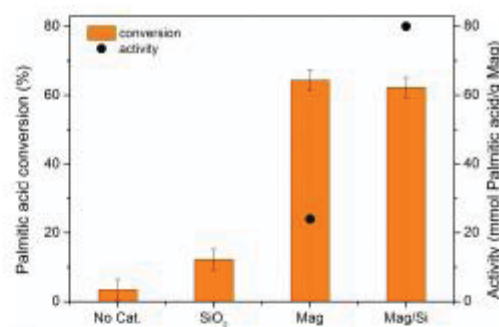


Fig. 7. Catalytic activity of the magnetic nanoparticles in the esterification of palmitic acid with methanol. Conditions: 120 °C, 12:1 (MeOH: palmitic acid), 10 wt.% catalyst, 6 h. The No Cat. bar refers to the control reaction without catalyst (Mag or Mag/Si), using only acid and alcohol under the same reaction conditions (Jing et al., 2015).

similar conversions, i.e., higher than 60% after 6 h of reaction. However, the catalytic activity in terms of mmol of palmitic acid converted normalized per g of Mag was more than 3 times higher for Mag/Si because it contained only 31 wt.% of Fe_3O_4 coated by silica. This result indicated the advantage of coating the nanoparticles with silica. The control reaction without any catalyst showed insignificant conversion (less than 5%), suggesting that the catalytic activity was due to the presence of Fe_3O_4 . Silica solid prepared herein presented low or moderate Brønsted acidity, not enough to promote more than 10% conversion after 6 h, indicating the superior catalytic activity of pure or silica-coated Fe_3O_4 nano species.

An important feature of the catalytic solids investigated in this work was their easy removal from the reaction medium for reuse by using an external magnetic field (a simple magnet), without mass loss, eliminating the need for separation steps such as filtering or centrifuging. In terms of processing, this means large cost savings, both for equipment and energy consumption (Fig. 8). The stability and reusability of Mag and Mag/Si solid catalysts were also examined (Fig. 9 and Table 2).

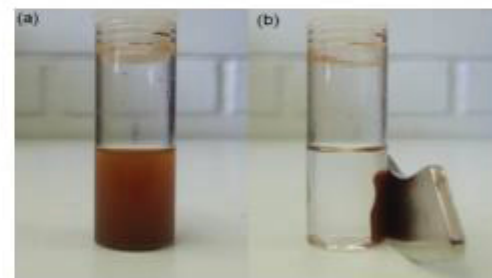


Fig. 8. Images of the magnetic particles of the core-shell type (Mag/Si): (a) particles dispersed in alcohol, and (b) particles dispersed in alcohol after being attracted by an external magnetic field.

The solid catalysts were recovered after each reaction, exhaustively washed with methanol and subsequently reused in further esterification runs, which presented similar catalytic performance (Fig. 9). The solids were characterized after each reaction cycle by XRD and TEM (Figs. 10 and 11). The results presented in Figure 9 highlighted the stability of both Mag and Mag/Si solids. The catalytic activity in terms of conversion was maintained for up to four cycles. According to the XRD patterns for both

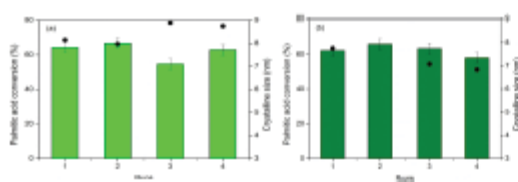


Fig. 9. Catalytic recycling of (a) Mag and (b) Mag/Si (left axis) and their corresponding crystalline size estimated by Scherrer equation values (right axis).

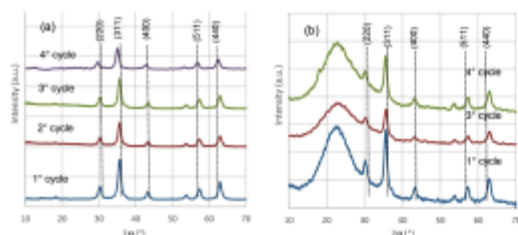


Fig. 10. Powder X-ray diffraction patterns for (a) Mag and (b) Mag/Si following the recycling tests.

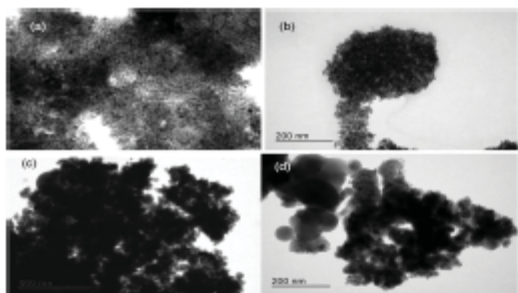


Fig. 11. TEM images of Mag: (a) freshly synthesized and (b) after the 4th reaction cycle, as well as (c) fresh Mag/Si and (d) Mag/Si after the 4th reaction cycles.

Mag and Mag/Si, the crystalline structure was almost the same, as also reported by Zhang et al. (2013). The crystalline size estimated using the Scherrer equation (Table 2) showed a slight increase after the third cycle for pure Mag, which can be attributed to some aggregation of free particles. However, after coating with silica (Mag/Si), the size of the particles was stabilized as was their crystalline structure, since the Bragg's d-spacing of 2.52 Å corresponds to the most intensive peak of (311) at 35.42° and the lattice parameters of 8.36 Å were basically constant. For the pure nanoparticles, the d-spacing and lattice

Table 2.
Structural parameters of Fe₃O₄ and Fe₃O₄/SiO₂ using powder X-ray diffraction data.

Catalytic Run	Mag			Mag/Si		
	d _{hkl} (Å)	a (Å)	D _m (nm)	d _{hkl} (Å)	a (Å)	D _m (nm)
1	2.51	8.32	8.14	2.52	8.36	7.76
2	2.52	8.34	7.97	-	-	-
3	2.52	8.34	8.88	2.51	8.35	7.10
4	2.56	8.49	8.74	2.52	8.37	6.84

parameters increased after the third cycle, suggesting particle agglomeration or changes in the structure of the crystalline phase (magnetite Fe₃O₄ and maghemite γ-Fe₂O₃) (Zhang et al., 2013).

The palmitic acid esterification reaction catalyzed by *para*-toluene sulfonic acid (PTSA) was also investigated under the same experimental conditions used for the catalysts Mag and Mag/Si (thermal conditions, 120 °C, 6 h, acid/methanol molar ratio of 12:1, and 10% of catalyst in relation to the quantity of acid). PTSA is an acid catalyst that present good conversion values for esterification reaction (Ma et al., 1999; Hayyan et al., 2010; Tabatabaei et al., 2015) and has been shown to offer higher catalytic activity compared with benzenesulfonic acid and sulfuric acid (Guan et al., 2009). Under the above-mentioned conditions, the conversion observed was 97%, similar to the results reported elsewhere for this reaction under different experimental conditions (Aafaqi et al., 2004; Hayyan et al., 2010; Barros et al., 2013; Tabatabaei et al., 2015). In spite of such a high value of conversion under acidic homogeneous conditions (homogeneous catalysis), acid catalysts generally present some inherent problems, e.g., higher cost (Hayyan et al., 2010) and being slower vs. basic catalyst in solution (Ma et al., 1999), corrosion, infeasible recovery/reuse, and the need for catalyst neutralization steps contributing to increased production of waste streams and consequent deterioration of the environmental aspects of the process (Paiva et al., 2013).

Moreover, Amberlyst 15 resin was also used as solid heterogeneous catalyst under similar reaction conditions used for PTSA. It is well documented that this ion-exchange resin presents high concentrations of acid sites (Hykkerud et al., 2016) and offers a catalytic activity comparable to other catalysts used in homogeneous and heterogeneous catalysis. In fact, under the experimental conditions applied herein (i.e., solvothermal), the conversion obtained using this solid stood at 97.5%. Other studies have also reported on the application of this resin as catalyst for heterogeneous processes (Barros et al., 2013; Hykkerud et al., 2016). However, it should be noted that this resin presents poor thermal stability which could result in catalyst degradation and reduced activity after a single use depending on the experimental condition (Aafaqi et al., 2004; Hykkerud et al., 2016). This would in turn adversely affect the effective reuse of the catalyst.

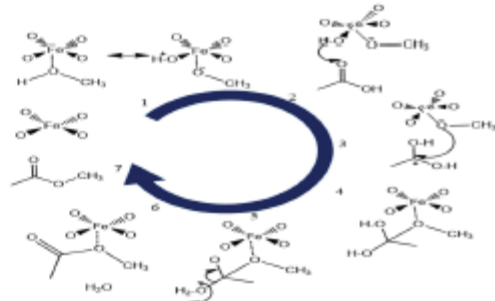


Fig. 12. Proposed cooperative mechanism pathway involving Lewis and Brønsted acid sites for palmitic acid esterification with methanol (Choudary et al., 2000; Nakagaki et al., 2008; Karimi et al., 2012).

Magnetic nanoparticles have been employed as catalyst in many organic reactions and this has been attributed to the Lewis acid character of Fe 3d orbitals (Koukabi et al., 2011; Karami et al., 2012; Mojtahedi et al., 2012; Parella et al., 2012). The esterification reaction follows a Brønsted acid catalyzed pathway. However, the presence of Lewis acid sites can promote the catalytic strength of Brønsted acids in a cooperative mechanism as illustrated in Figure 12. Initially, the Lewis acid sites polarize the alcohol O-H bond followed by the abstraction of protons from methanol (1) and, in the next step, the Brønsted acid sites combine with the carbonyl oxygen from palmitic acid (2), making the carbonyl carbon susceptible to the attack of the electron pairs of the intermediate (1) in a nucleophilic reaction (3). The intermediates (4 and 5) lead to the formation of water, and after the desorption of methyl palmitate (6 and 7), the Brønsted and Lewis acid sites are regenerated, therefore completing the catalytic cycle (Choudary et al., 2000; Nakagaki et al., 2008; Karami et al., 2012).

4. Conclusions

Magnetic Fe₃O₄ or Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles (solids Mag and Mag/Si) produced by a simple and inexpensive method exhibited a high catalytic activity for the esterification of palmitic acid with methanol under solvothermal conditions without the need for catalytic species traditionally used to catalyze this reaction. The developed catalysts were easily recovered from the reaction mixture for reuse in new catalytic cycles. The structure of the Mag catalytic species was maintained for at least four reaction cycles, and coating (Mag/Si) prevented crystal aggregation. Furthermore, the catalytic activity in terms of normalized mmol of palmitic acid conversion per g of Mag in the Mag/Si catalyst was more than three times higher than that of Mag nanoparticles. This finding revealed the advantage of coating the nanoparticles with silica. The obtained catalytic properties and stability suggested that the developed solids could be effectively used to replace mineral acids in some acid-catalyzed reactions such as fatty acid esterification, improving process sustainability by reducing costs and minimizing the environmental impact of downstream processing.

Acknowledgments

The authors are grateful to UFPR (Universidade Federal do Paraná) and to Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (grant 406737/2013-4 and post-doctoral fellowship of Geani M. Ucoski - CNPq grant 305110/2013-0 and 407152/2015-6) for providing financial support to carry out this study. Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES is also acknowledged for providing graduate scholarships to Vania Cristina dos Santos and Tailor Machado Peruzzolo. The authors are also grateful to Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR for the SEM and TEM analyses and to Departamento de Física de UFPR for XRD analyses.

References

- Aafaki, R., Mohamed, A.R., Bhatia, S., 2004. Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79(10), 1127-1134.
- Andrade, M.F., Peruzzolo, A.L., Netto, C.G., Andrade, L.H., Toma, H.E., 2016. Lipase immobilized on polydopamine-coated magnetic nanoparticles for biodiesel production from soybean oil. *Biofuel Res. J.* 3(2), 403-409.
- Ansari, H.R., Curtis, A.J., 1974. Sesquiterpenes in the perfumery industry. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 25(4), 203-231.
- Avhad, M.R., Marchetti, J.M., 2016. Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: a review. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 58(2), 157-208.
- Black, K.C., Yi, J., Rivera, J.G., Zelisko-Leon, D.C., Messersmith, P.B., 2013. Polydopamine-enabled surface functionalization of gold nanorods for cancer cell-targeted imaging and photothermal therapy. *Nanomedicine*. 8(1), 17-28.
- Barros, S.D., Coelho, A.V., Lachter, E.R., San Gil, R.A., Dahmoucha, K., Silva, M.I.P., Souza, A.L., 2013. Esterification of lauric acid with butanol over mesoporous materials. *Renew. Energy*. 50, 585-589.
- Cano, M., Sbagoud, K., Allard, E., Larpent, C., 2012. Magnetic separation of fatty acids with iron oxide nanoparticles and application to extractive deacidification of vegetable oils. *Green Chem.* 14(6), 1786-1795.
- Cantrell, D.G., Gillis, L.J., Lee, A.F., Wilson, K., 2005. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Appl. Catal.* A 287(2), 183-190.
- Carmo Jr, A.C., de Souza, L.K., da Costa, C.E., Longo, E., Zamian, J.R., da Rocha Filho, G.N., 2009. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel*. 88(3), 461-468.
- Chapuis, C., Jacoby, D., 2001. Catalysis in the preparation of fragrances and flavours. *Appl. Catal.* A 221(1-2), 93-117.
- Chuah, L.F., Klemet, J.J., Yump, S., Bokhari, A., Akbar, M.M., 2017. A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production. *J. Cleaner Prod.* 146, 181-193.
- Choudary, B.M., Kantam, M.L., Reddy, C.V., Aranganathan, S., Santhi, P.L., Figueras, F., 2000. Mg-Al-O-t-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 159(2), 411-416.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, 2nd ed. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA.
- Demirbas, A., 2009. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers. Manage.* 50(1), 14-34.
- dos Santos, V.C., Bail, A., Okada, H.D., Ramos, L.P., Ciufrí, K.J., Lima, O.J., Nakagaki, S., 2011. Methanolysis of soybean oil using tungsten-containing heterogeneous catalysts. *Energy Fuels*. 25(7), 2794-2802.
- Frisk, M., Schindlmayr, A., Scheffler, M., 2007. *Ab initio* study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New J. Phys.* 9(1), 5.
- Frondel, M., Peters, J., 2007. Biodiesel: a new oilorado? *Energy Policy*. 35(3), 1675-1684.
- Gallezot, P., 2007. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catal. Today*. 121(1-2), 76-91.
- Guan, G., Kusakabe, K., Sakurai, N., Moriyama, K., 2009. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in presence of dimethyl ether. *Fuel*. 88(1), 81-86.
- Gumbha, R.E., Saallah, S., Misson, M., Ongkudon, C.M., Anton, A., 2016. Green biodiesel production: a review on feedstock, catalyst, monolithic reactor, and supercritical fluid technology. *Biofuel Res. J.* 3(3), 431-447.
- Guo, P., Huang, F., Zhang, M., Li, W., Huang, Q., 2012. Magnetic solid base catalysts for the production of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 89(5), 925-933.
- Hayyan, A., Alam, M.Z., Mirghani, M.E., Kabbashi, N.A., Hakimi, N.I.N.M., Siran, Y.M., Tahiruddin, S., 2010. Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step processes. *Bioresour. Technol.* 101(20), 7804-7811.
- Hykkärä, A., Marchetti, J.M., 2016. Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15. *Biomass Bioenergy*. 95, 340-343.
- Jacinto, M.J., Kiyohara, P.K., Masunaga, S.H., Jardim, R.F., Rossi, L.M., 2008. Recoverable rhodium nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. *Appl. Catal.* A 338(1-2), 52-57.
- Jing, H., Wang, X., Liu, Y., Wang, A., 2015. Preparation of magnetic nanocomposites of solid acid catalysts and their applicability in esterification. *Chin. J. Catal.* 36(2), 244-251.
- Karami, B., Hoseini, S.J., Eskandari, K., Ghasemi, A., Nasrabadi, H., 2012. Synthesis of xanthene derivatives by employing Fe₃O₄ nanoparticles as an effective and magnetically recoverable catalyst in water. *Catal. Sci. Technol.* 2(2), 331-338.
- Knothe, G., Razon, L.S., 2017. Biodiesel fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* 58, 36-59.
- Koukabi, N., Kohvari, E., Khazaei, A., Zolfaghol, M.A., Shirmardi-Shaghasemi, B., Khavari, H.R., 2011. Hantzsch reaction on free nano-Fe₃O₄ catalyst: excellent reactivity combined with facile

- catalyst recovery and recyclability. *Chem. Commun.* 47(32), 9230-9232.
- [29] Lee, A.F., Bennett, J.A., Manzi, J.C., Wilson, K., 2014. Heterogeneous catalysts for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chem. Soc. Rev.* 43(22), 7887-7916.
- [30] Lee, H., Dellatore, S.M., Miller, W.M., Messersmith, P.B., 2007. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science* 318(5849), 426-430.
- [31] Lemine, O.M., Omri, K., Zhang, B., El Mira, L., Sajjeddine, M., Alyamani, A., Bououdina, M., 2012. Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and their magnetic properties. *Superlattices Microstruct.* 52(4), 793-799.
- [32] Lenardão, E.J., Botteselle, G.V., Azambuja, F., Parin, G., Jacob, R.G., 2007. Citronellal as key compound in organic synthesis. *Tetrahedron* 63(29), 6671-6712.
- [33] Lora, E., 2007. Definition of biodiesel. *Fuel* 86(7-8), 1212-1213.
- [34] Lopez, C., Cruz-Inquiere, A., Pico, E.A., Garcia-Barcena, T., Villarroel, N., Llama, M.J., Serra, J.L., 2014. Magnetic biocatalysts and their uses to obtain biodiesel and biosurfactants. *Front. Chem.* 2, 72.
- [35] Ma, F., Hanna, M.A., 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 70(1), 1-15.
- [36] Mansoori, Y., Tataroglu, F.S., Sadaghian, M., 2005. Esterification of carboxylic acids by tributyl borate under solvent- and catalyst-free conditions. *Green Chem.* 7(12), 870-873.
- [37] Mojtahedi, M.M., Abae, M.S., Rajabi, A., Mahmoodi, P., Bagherpoor, S., 2012. Recyclable superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles for efficient catalysis of thiolysis of epoxides. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 361-362, 68-71.
- [38] Monteiro, J.L.F., Valoso, C.O., 2004. Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals. *Top. Catal.* 27(1-4), 169-180.
- [39] Nakagaki, S., Bail, A., Santos, V.C., Souza, V.H.R., Vrubel, H., Nunes, F.S., Ramos, L.P., 2008. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. *Appl. Catal. A* 351(2), 267-274.
- [40] Nishikubo, T., Kameyama, A., Yamada, Y., Yoshida, Y., 1996. Synthesis of polymers in aqueous solutions: esterification reaction of poly(methacrylic acid) with alkyl halides using DBU in aqueous solutions. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 34(17), 3531-3537.
- [41] Paiva, E.J.M., Sterchale, S., Corazza, M.L., Murrin, D.Y., Wypych, F., Salimi, T., 2015. Esterification of fatty acids with ethanol over layered zinc laurate and zinc stearate - Kinetic modeling. *Fuel* 153, 445-454.
- [42] Parella, R., Babu, S.A., 2012. Magnetic nano Fe_3O_4 and CuFe_2O_4 as heterogeneous catalysts: a green method for the stereoselective reactions of epoxides with indoles/pyrroles. *Catal. Commun.* 29, 118-121.
- [43] Phillips, A.P., Van Bruggen, M.P., Pathmanathan, C., 1994. Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. *Langmuir* 10(1), 92-99.
- [44] Polshettiwar, V., Luque, R., Fihri, A., Zhu, H., Bouhrara, M., Basset, J.M., 2011. Magnetically Recoverable Nanocatalysts. *Chem. Rev.* 111(5), 3036-3075.
- [45] Ren, Y., Rivera, J.G., He, L., Kulkarni, H., Lee, D.K., Messersmith, B.P., 2011. Facile, high efficiency immobilization of lipase enzyme on magnetic iron oxide nanoparticles via a biomimetic coating. *BMC Biotechnol.* 11(1), 63-70.
- [46] Rossi, L.M., Garcia, M.A., Vono, L.L., 2012. Recent advances in the development of magnetically recoverable metal nanoparticle catalysts. *J. Braz. Chem. Soc.* 23(11), 1959-1971.
- [47] Santos, V.C., Wilson, K., Lee, A.F., Nakagaki, S., 2015. Physicochemical properties of WO_3/ZrO_2 catalysts for palmitic acid esterification. *Appl. Catal. B* 162, 75-84.
- [48] Santos, L.K., Cestari, A., 2014. Synthetic and reusable potassium aluminate heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Rev. Virtual Quimica* 6(4), 1021-1032.
- [49] Schwab, W., Fuchs, C., Huang, F.C., 2013. Transformation of terpenes into fine chemicals. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115(1), 3-8.
- [50] Senwal, S., Arora, A.K., Badoni, R.P., Tuli, D.K., 2011. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresour. Technol.* 102(3), 2151-2161.
- [51] Serri, N.A., Kamaruddin, A.H., Lee, K.Y.T., 2010. A continuous esterification of malonic acid with citronellol using packed bed reactor: investigation of parameter and kinetics study. *Food Bioprod. Process.* 88(2-3), 327-332.
- [52] Silva, A., Wilson, K., Lee, A.F., Santos, V.C., Bacilla, A.C.C., Mantovani, K.M., Nakagaki, S., 2017. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SBA}-15$ catalyzed propanoic acid esterification. *Appl. Catal. B* 205, 498-504.
- [53] Stober, W., Fink, A., Bohm, E., 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 26(1), 62-69.
- [54] Tabatabaei, M., Karimi, K., Horvath, I., Kumar, R., 2015. Recent trends in biodiesel production. *Biofuel Res. J.* 2(3), 258-267.
- [55] Tang, S., Wang, L., Zhang, Y., Li, S., Tian, S., Wang, B., 2012. Study on preparation of $\text{Ca}/\text{Al}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification. *Fuel Process. Technol.* 95, 84-89.
- [56] Ucoski, G.M., Pinto, V.H.A., DeFreitas-Silva, G., Rebouças, J.S., Mazzaro, I., Nunes, F.S., Nakagaki, S., 2017. Magnetic HMS silica as a support to immobilization of catalysts based on cationic manganese porphyrins. *ChemistrySelect* 2(13), 3703-3715.
- [57] Ucoski, G.M., Nunes, F.S., DeFreitas-Silva, G., Idemori, Y.M., Nakagaki, S., 2013. Metalloporphyrins immobilized on silica-coated Fe_3O_4 nanoparticles: magnetically recoverable catalysts for the oxidation of organic substrates. *Appl. Catal. A* 459, 121-130.
- [58] Wang, H., Song, Y., Wang, Z., Medforth, C.J., Miller, J.E., Evans, L., Li, P., Shelnutt, J.A., 2008. Silica-Metal Core-Shell and Metal Shells Synthesized by Porphyrin-Assisted Photocatalysis. *Chem. Mater.* 20(24), 7434-7439.
- [59] Xu, C., Xu, K., Gu, H., Zhang, R., Lin, H., Zhang, X., Guo, Z., Xu, B., 2004. Dopamine as a robust anchor to immobilize functional molecules on the iron oxide shell of magnetic nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 126(32), 9938-9939.
- [60] Yadav, G.D., Lathi, P.S., 2004. Synthesis of citronellol laurate in organic media catalyzed by immobilized lipases: kinetic studies. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 27(2-3), 113-119.
- [61] Yan, S., Salley, S.O., Ng, K.Y.S., 2009. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over $\text{ZnO}-\text{La}_2\text{O}_3$ catalysts. *Appl. Catal. A* 353(2), 203-212.
- [62] Yang, C., Wu, J., Hou, Y., 2011. Fe_3O_4 nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. *Chem. Commun.* 47(18), 5130-5141.
- [63] Yi, D.K., Lee, S.S., Papasfthymiou, G.C., Ying, J.Y., 2006. Nanoparticle architectures templated by $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites. *Chem. Mater.* 18(3), 614-619.
- [64] Zhang, H., Ding, J., Qiu, Y., Zhao, Z., 2012. Kinetics of esterification of acidified oil with different alcohols by a cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane. *Bioresour. Technol.* 112, 28-33.
- [65] Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* 89(1), 1-16.
- [66] Zhang, X., Niu, Y., Meng, X., Li, Y., Zhao, J., 2013. Structural evolution and characteristics of the phase transformations between $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles under reducing and oxidizing atmospheres. *CrytEngComm* 15(40), 8166-8172.